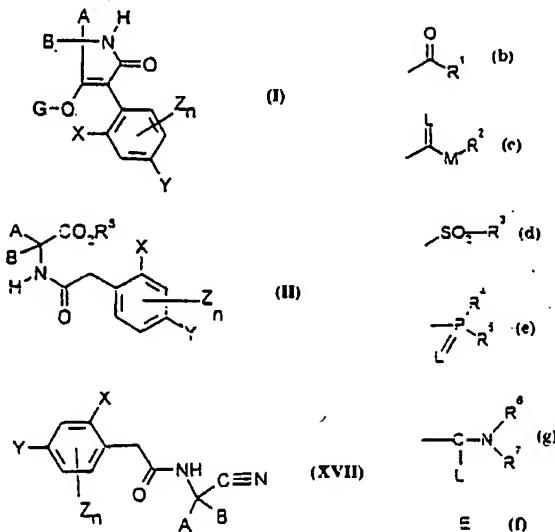




PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07D 495/10, 491/107, 471/10, C07F 9/6544, C07D 333/38, 335/02, 309/14, 211/66, A01N 43/90 // (C07D 495/10, 333:00, 209:00) (C07D 495/10, 335:00, 209:00)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/01358 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Januar 1995 (12.01.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01997 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juni 1994 (20.06.94)		15, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Krischerstrasse 81, D-40789 Monheim (DE).	
(30) Prioritätsdaten: P 43 22 052.5 2. Juli 1993 (02.07.93) DE P 44 00 223.8 7. Januar 1994 (07.01.94) DE P 44 15 334.1 2. Mai 1994 (02.05.94) DE		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Scheerengasse 7-9, D-53721 Siegburg (DE). KRÜGER, Bernd-Wieland [DE/DE]; Am Vorend 52, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbücherhof		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: SUBSTITUTED SPIROHETEROCYCLIC 1H-3-ARYLPYRROLIDINE-2,4-DIONE DERIVATIVES, METHODS OF PREPARING THEM AND THEIR USE AS PEST-CONTROL AGENTS			
(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE SPIROHETEROCYCLISCHE 1H-3-ARYL-PYRROLIDIN-2,4-DION-DERivate, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns substituted spiroheterocyclic 1H-3-arylpyrrolidine-2,4-dione derivatives of formula (I) in which A and B, together with the carbon atom to which they are bound, are an unsubstituted or substituted 5- or 6-membered ring including at least one hetero atom; X is alkyl, halogen or alkoxy; Y is hydrogen, alkyl, halogen, alkoxy or alkyl halide; Z is alkyl, halogen or alkoxy; n is 0, 1, 2 or 3; G is hydrogen (a) or one of the groups (b), (c), (d), (e), (f) or (g); E is a metal-ion equivalent or an ammonium ion; L and M are each oxygen or sulphur and R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ are as defined in the description. The invention also concerns methods of preparing such compounds as well as intermediates of formula (XVII) and (II) in which A, B, X, Y, Z and n are as defined in claim 1 and R⁸ is alkyl. Compounds of formula (I) are suitable for use as pest-control agents.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte spiroheterocyclische 1H-3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I), in welcher A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenen unsubstituierten oder substituierten 5-6gliedrigen Cyclus stehen, X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht, Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht, Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht, n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht, G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen (b), (c), (d), (e), (f) oder (g) steht, E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht, L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und Zwischenprodukte der Formel (XVII) und der Formel (II), in welchen A, B, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R⁸ für Alkyl steht. Die Verbindungen der Formel (I) dienen als Schädlingsbekämpfungsmittel.</p>			



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolci	VN	Vietnam

SUBSTITUIERTE SPIROHETEROCYCLISCHE 1H-3-ARYL-PYRROLIDIN-2,4-DION-DERIVATE,
VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG ALS
SCHAEDLINGSBEKAEMPFUNGSMITTEL

Die Erfindung betrifft neue substituierte spirocyclische 1H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-
5 Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als
Schädlingsbekämpfungsmittel und als Herbizide.

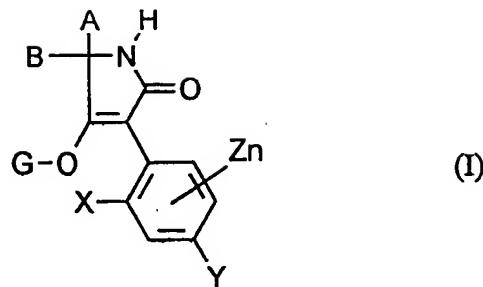
Von 3-Acy1-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben
(S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenyl-
10 pyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde
nicht beschrieben. Weiterhin wurden 5-Vinyl-tetraamsäuren mit pharmazeutischen
Eigenschaften beschrieben (GB-A 22 66 888).

In EP-A 0 262 399 werden 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione offenbart, von denen jedoch
keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Die
15 herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung ist bekannt von unsubstituierten,
bicyclischen 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivaten (EP-A 355 599) und (EP 415 211)
sowie von substituierten mono-cyclischen 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivaten (EP-A
377 893), (EP 442 077), (EP 497 127) und substituierten bicyclischen 3-Aryl-
pyrrolidin-Derivaten (EP 501 129).

20 Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP
442 073) sowie 1H-3-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP 456 063) und (EP 521 334).

Es wurden nun neue substituierte spirocyclische 1H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-
derivate der Formel (I)

- 2 -

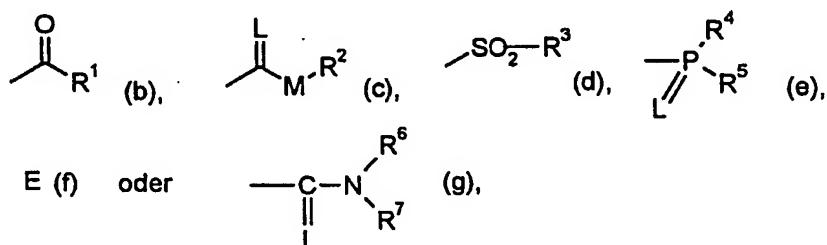


gefunden,

in welcher

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für
5 einen durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenen unsubstitu-
ierten oder substituierten 5-6gliedrigen Cyclus stehen,

- X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
- n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
- 10 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen.

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht .

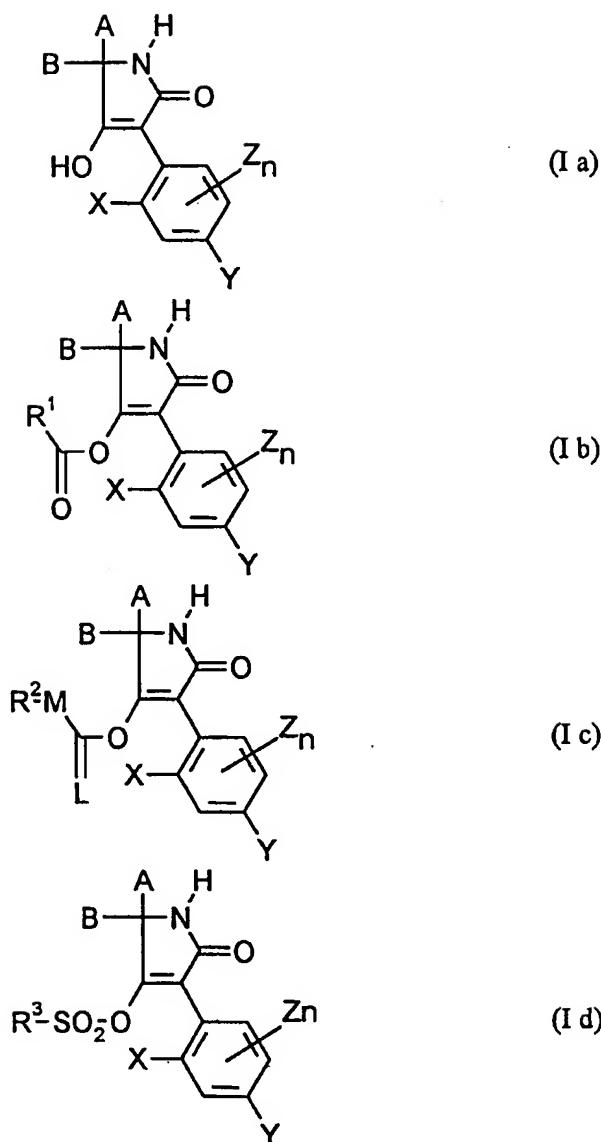
R^2 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

10 R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen.

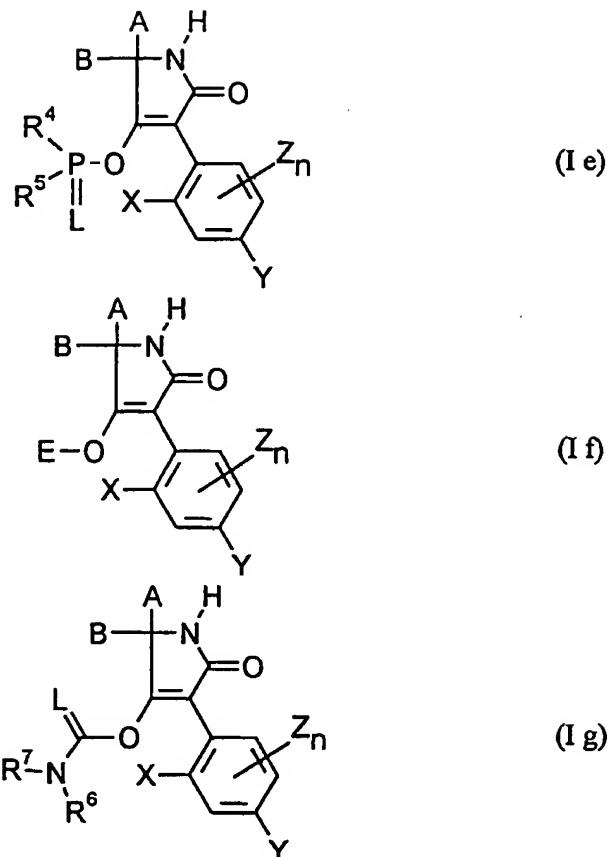
15 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e) und (f) der Gruppe G der allgemeinen Formel (I) ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (Ia) bis (Ig):

- 4 -



- 5 -



worin

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und n

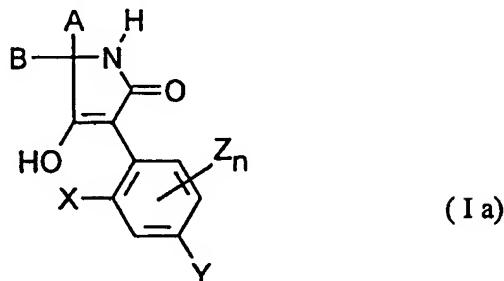
die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren, fallen die Verbindungen der Formel
 5 (Ia) - (Ig) im allgemeinen als Stereoisomerengemisch an. Sie können sowohl in Form
 ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere
 verwendet werden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten 1H-3-Aryl-pyrrolidin-
 2,4-dion-Derivate der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen
 10 Verfahren erhält.

- 6 -

(A) Man erhält 1H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (Ia)

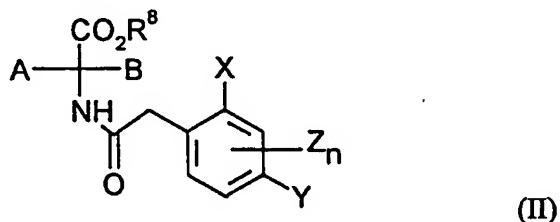


in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man

5 N-Acylaminosäureester der Formel (II)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, und

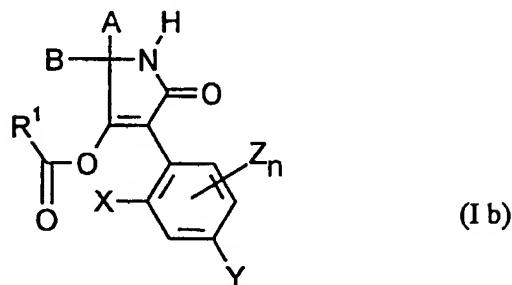
R8 für Alkyl steht,

10 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base
intramolekular kondensiert;

oder

- 7 -

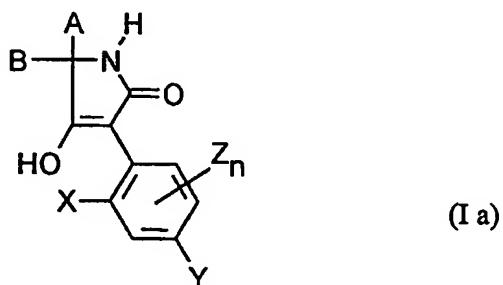
(B) man erhält Verbindungen der Formel (Ib)



in welcher

A, B, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man Verbindungen der Formel (Ia),



5

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III)

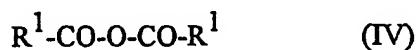


in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder



in welcher

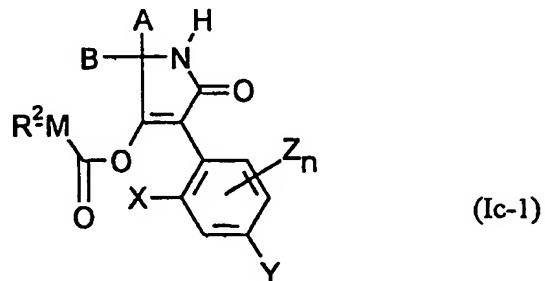
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

umsetzt;

oder

(C) man erhält Verbindungen der Formel (Ic-1)



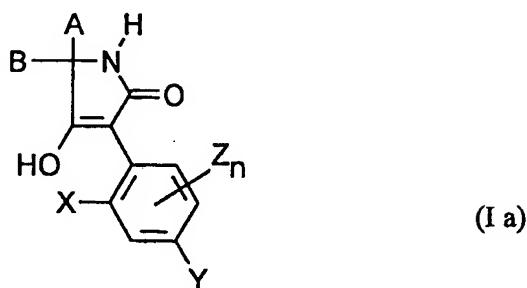
in welcher

15 A, B, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

- 9 -

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

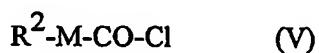
wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

5 mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der Formel (V)



in welcher

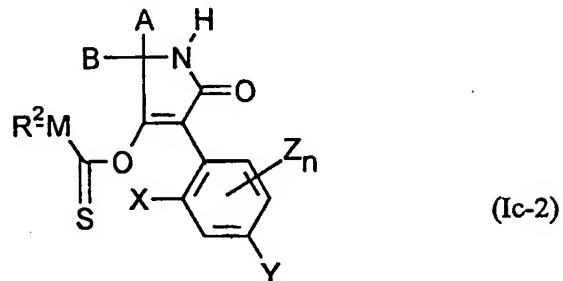
R^2 und M die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
10 Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

oder

- 10 -

(D) man erhält Verbindungen der Formel (Ic-2)



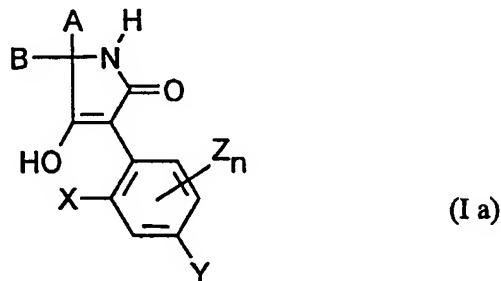
in welcher

A, B, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

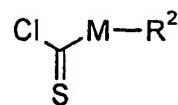


in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäure-
10 estern der Formel (VI)

- 11 -



(VI)

in welcher

M und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

5 oder

b) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel (VII)



in welcher

10 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat

und

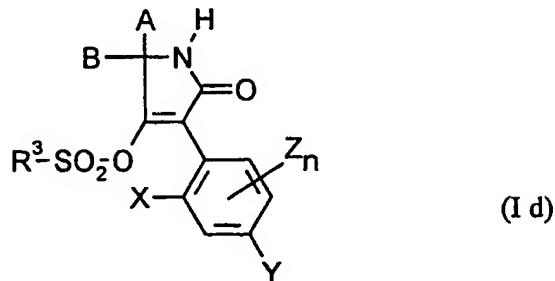
Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Hilfsbase umsetzt;

15 oder

- 12 -

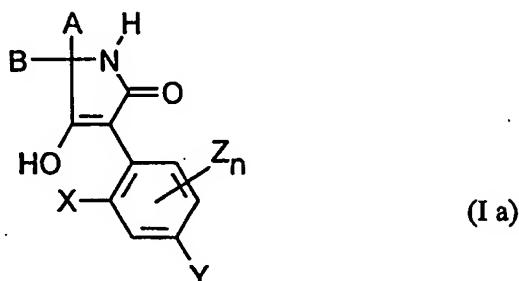
(E) man erhält Verbindungen der Formel (Id)



in welcher

A, B, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



5 in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII)



in welcher

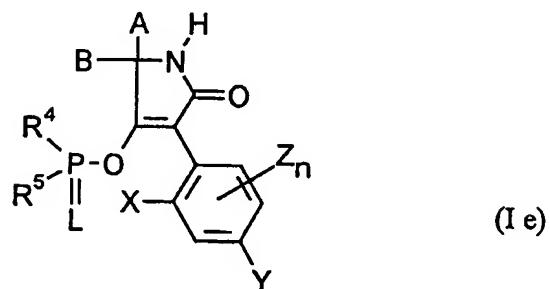
10 R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

umsetzt;

oder

(F) man erhält 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ie)

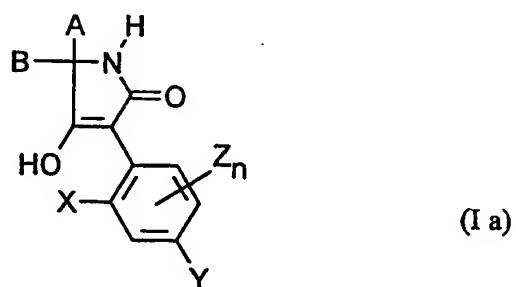


in welcher

5 A, B, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man

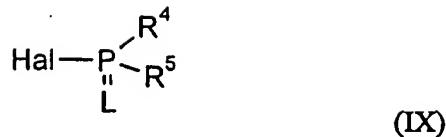
1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ia) bzw. deren Enole



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

10 mit Phosphorverbindungen der Formel (IX)



in welcher

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben

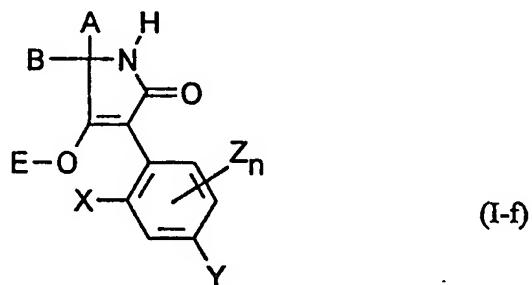
und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

oder

(G) man erhält Verbindungen der Formel (If)



in welcher

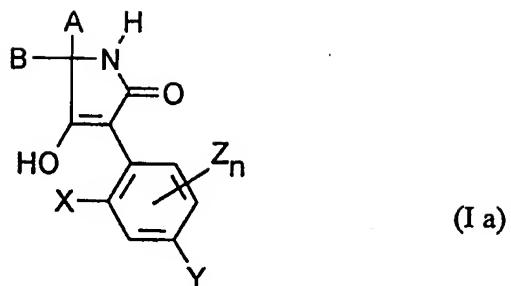
10 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

und

E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,

wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

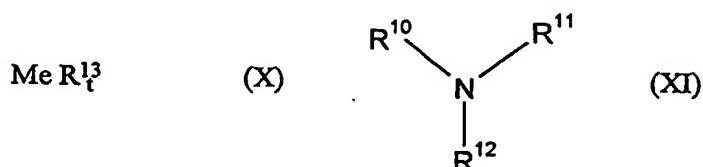
- 15 -



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Metall-Verbindungen oder Aminen der Formeln (X) und (XI)



in welchen

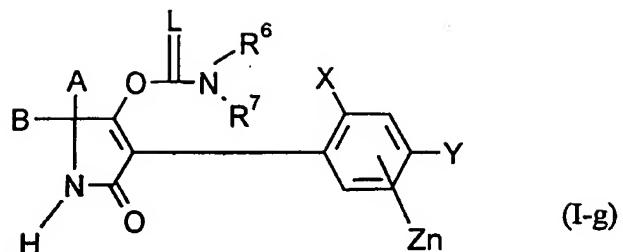
5 Me für ein- oder zweiwertige Metallionen,

t für die Zahl 1 oder 2,

R¹⁰, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen undR¹³ für Wasserstoff, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

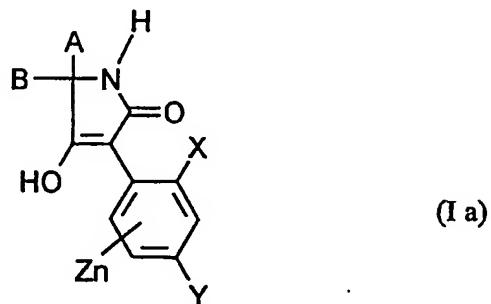
10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

H) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-g)



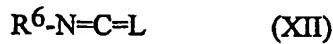
in welcher

A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

5 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
α) mit Verbindungen der Formel (XII)



in welcher

L und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators
oder

β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII)



in welcher

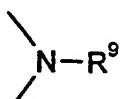
L , R^6 und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen 1H-3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate
der Formel (I) durch hervorragende insektizide, akarizide und herbizide Wirkungen
10 auszeichnen.

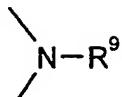
Für die allgemeinen Formeln der vorliegenden Anmeldung gilt:

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für einen
5-6gliedrigen Spirocyclus, der die Gruppe



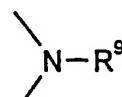
15 und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel enthält, der unsubstituiert oder einfach
oder mehrfach durch Alkyl, Cycloalkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Thioalkyl, Halogen
oder Phenyl substituiert sein kann.

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt
für einen 5-6gliedrigen Spirocyclus, der die Gruppe



und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel enthält, der unsubstituiert oder einfach oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Thioalkyl, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann.

5 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für einen 5-6gliedrigen Spirocyclus, der die Gruppe



und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel enthält, der unsubstituiert oder einfach oder mehrfach durch Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann.

X steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy.

X steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy.

X steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy.

Y steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl.

Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl.

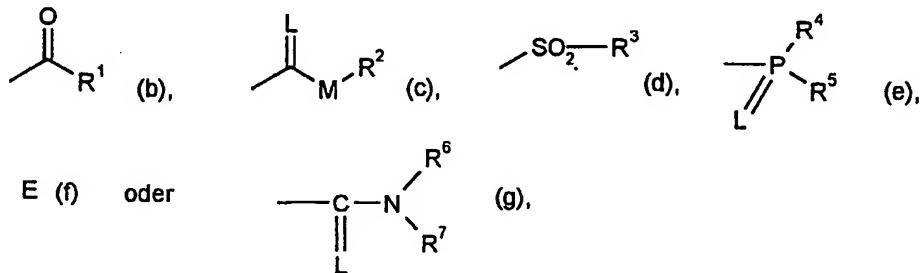
20 Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl.

Z steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy.

Z steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy.

Z steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy.

5 G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und
 L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen.

10 R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₁-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen und durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann,

15 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,
 für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl
 für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl,

- 20 -

für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl.

5 R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder

10 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl.

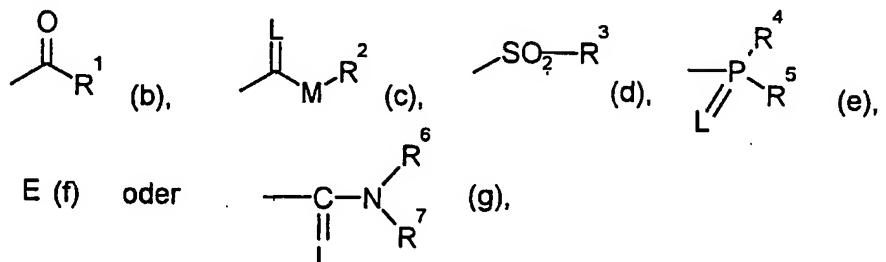
15 R³, R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₃-C₅-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

20 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch 25 Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen 3- bis 7-gliedrigen Ring.

25 R⁹ steht bevorzugt für Wasserstoff, R¹, COR¹ oder CO₂R², wobei R¹ bzw. R² die oben als für R¹ bzw. R² bevorzugt genannten Bedeutungen annehmen kann.

n steht bevorzugt für eine Zahl von 0 bis 3.

G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und

5 L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₁-C₆-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen und durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

10 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl ,

15 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Furanyl, Thienyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl,

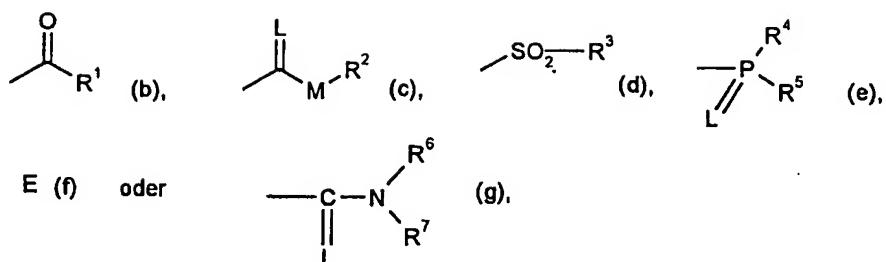
für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl oder

20 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₆-alkyl, Pyrimidinyloxy-C₁-C₆-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₆-alkyl.

- 22 -

R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl,
5 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder
für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R³, R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxyl oder Phenylthio.
10
15 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 4- bis 7-gliedrigen Ring.
20
25 R⁹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, COR¹ oder CO₂R¹, wobei R¹ für C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht.
n steht besonders bevorzugt für eine Zahl von 0 bis 2.
G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und

L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen.

5 R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₁-C₄-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen und durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann,

10 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Nitro substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl,

15 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl substituiertes Thienyl, Furanyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl oder

20 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl, Ethyl, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl.

R^2 steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_{14} -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, C_1 - C_4 -Polyalkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl

5 oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R^3 , R^4 und R^5 stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di-(C_1 - C_4)-alkylamino, C_1 - C_4 -Alkylthio, für 10 jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_2 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Fluoralkoxy, C_1 - C_2 -Alkylthio, C_1 - C_2 -Fluoralkylthio, C_1 - C_3 -Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R^6 und R^7 stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, 15 jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy 20 substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 5- bis 7-gliedrigen Ring.

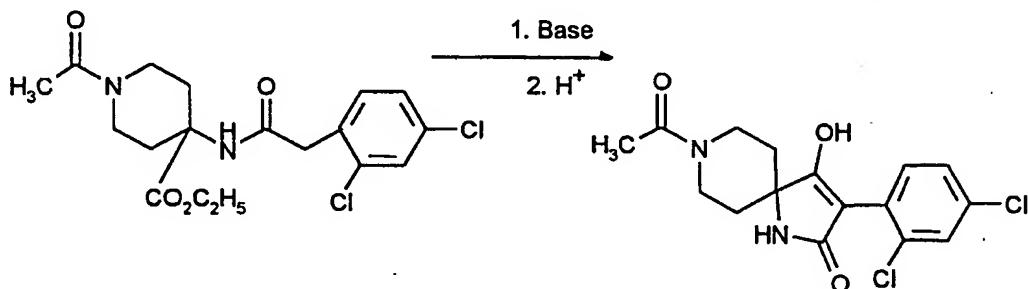
R^9 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, $COR^{1'}$ oder $CO_2R^{1'}$, wobei $R^{1'}$ für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht.

n steht ganz besonders bevorzugt für 0 oder 1.

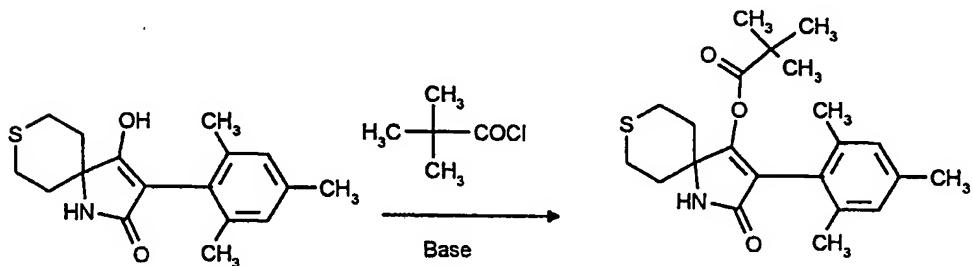
25 Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren fallen die Verbindungen der Formel (Ia) - (Ig) im allgemeinen als Stereoisomerengemische an. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden.

- 25 -

Verwendet man gemäß Verfahren (A) 4-(2,4-Dichlorphenylacetyl-amino-1-acetyl-piperidin-4-carbonsäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

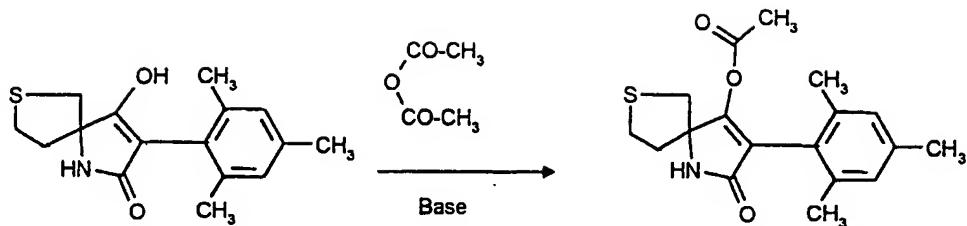


5 Verwendet man gemäß Verfahren (B) (Variante a) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(ethylenthioethylen)-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

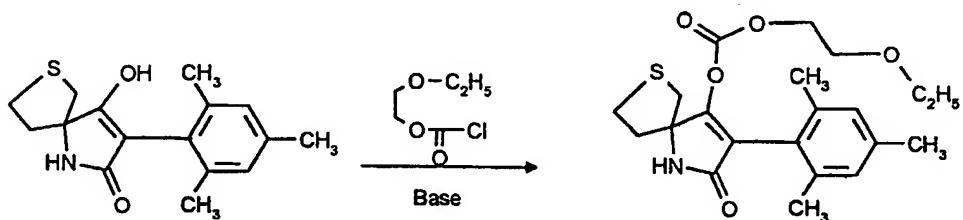


10 Verwendet man gemäß Verfahren B (Variante B) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-ethylenthiomethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

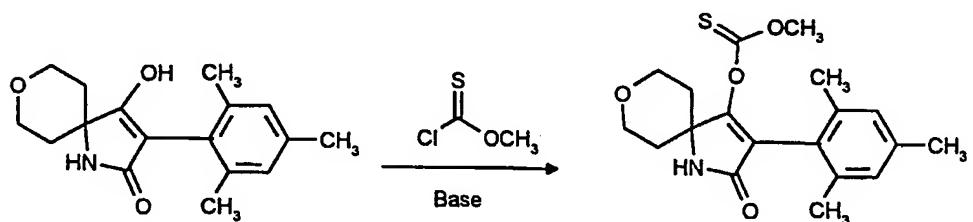
- 26 -



Verwendet man gemäß Verfahren (C) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-ethylenthio-methylen-pyrrolidin-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch 5 folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden.

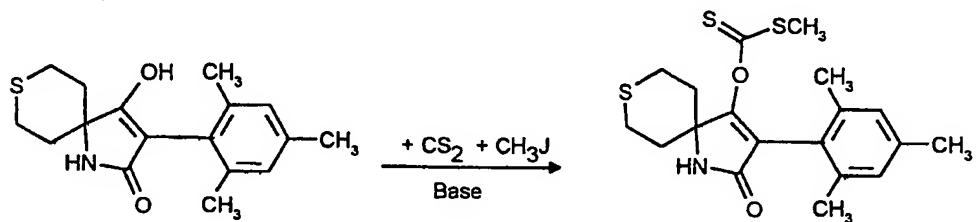


Verwendet man gemäß Verfahren (D_a) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-ethylenthio-ethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

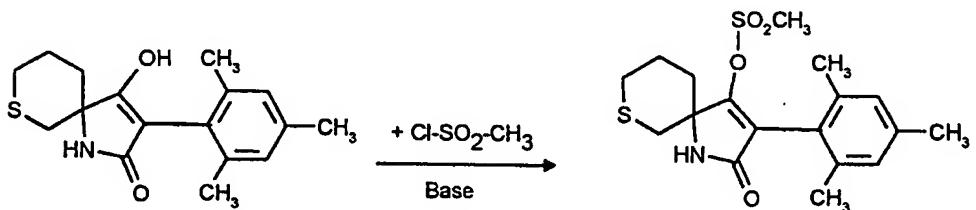


- 27 -

Verwendet man gemäß Verfahren (D_β) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-ethylenethio-ethylen-pyrrolidin-2,4-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

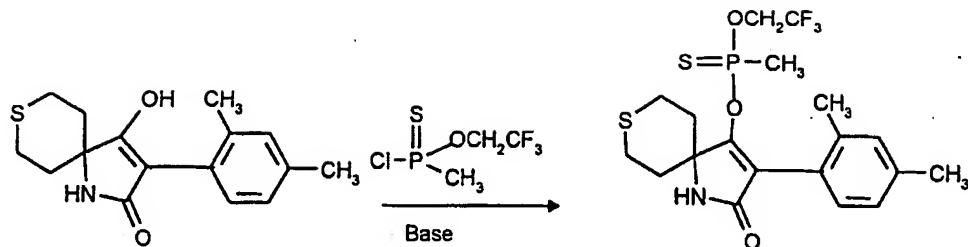


5 Verwendet man gemäß Verfahren (E) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-methylen-thio-propylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

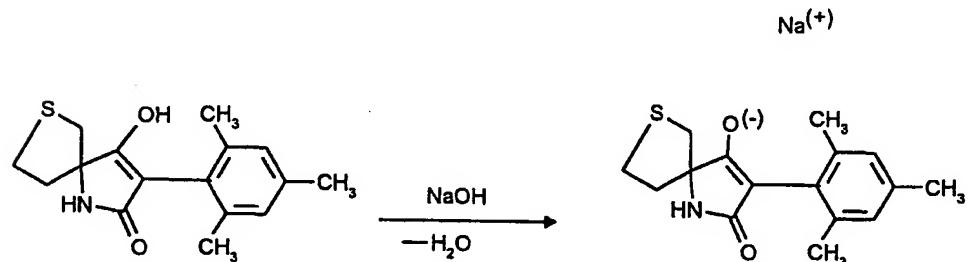


10 Verwendet man gemäß Verfahren (F) 3-(2,4-Dimethylphenyl)-5,5-ethylen-thio-ethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluor-ethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

- 28 -

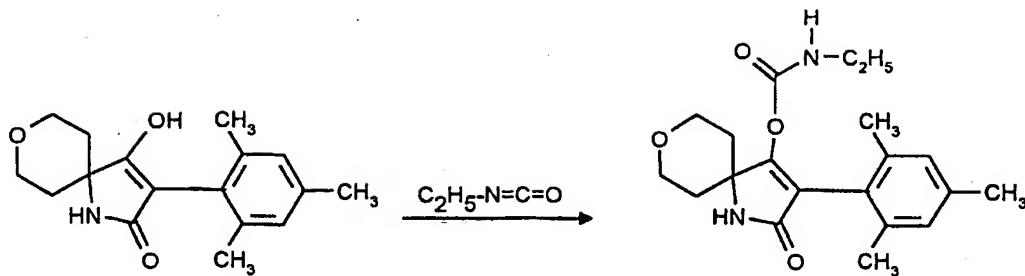


Verwendet man gemäß Verfahren (G) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-ethylen-thiomethylene-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

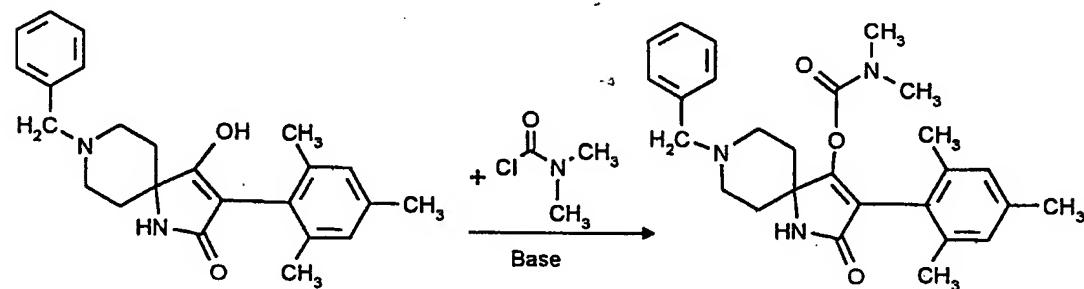


Verwendet man gemäß Verfahren (H_O) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-ethylen-oxaethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

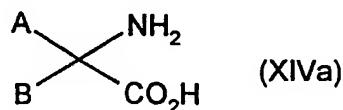
- 29 -



Verwendet man gemäß Verfahren (H_b) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-5,5-(ethylenbenzylamino-ethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



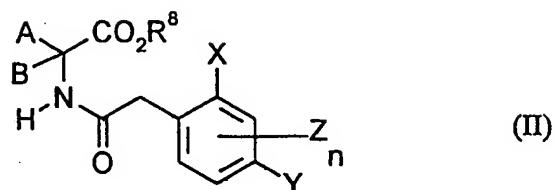
Die durch Heteroatome unterbrochenen cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XIVa), in welcher A und B die oben angegebene Bedeutung haben, sind im 10 allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Reaktion oder nach der Strecker-Synthese erhältlich.



(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975).

- 30 -

Weiterhin lassen sich die bei den obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)



in welcher

A, B, X, Y, Z, n und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

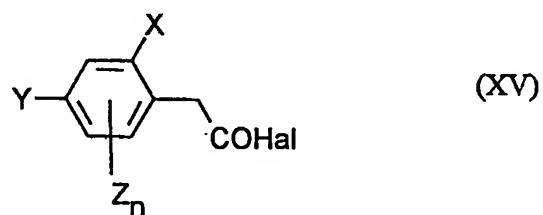
5 herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XVI)



in welcher

A und B die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XV)

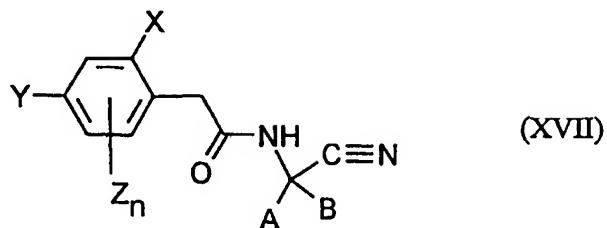


in welcher

10 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

zu Verbindungen der Formel (XVII)



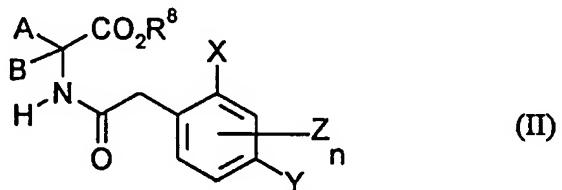
in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

umsetzen, die anschließend einer schwefelsauren Alkoholyse unterworfen werden.

5 Die Verbindungen der Formel (XVII) sind ebenfalls neu und sind Gegenstand des allgemeinen Anspruchs einer früher eingereichten Anmeldung, der auch die Verfahren mit einschließt.

Die bei dem obigen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)



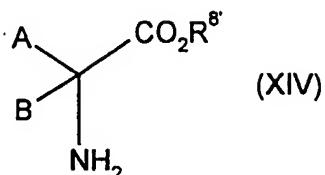
10 in welcher

A, B, X, Y, Z, n und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu und Gegenstand des allgemeinen Anspruchs einer früher eingereichten Anmeldung.

Man erhält z.B. auch Acyl-aminosäureester der Formel (II), wenn man

Aminosäurederivate der Formel (XIV),

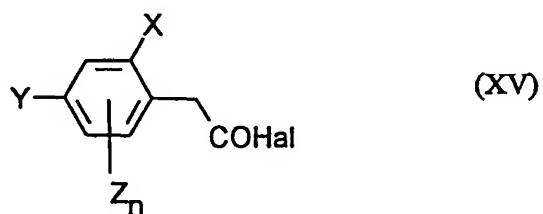


in welcher

$R^{8'}$ für Wasserstoff (XIVa) oder Alkyl (XIVb) steht und

5 A und B die oben angegebene Bedeutung haben

mit Phenylsuccinsäurehalogeniden der Formel (XV)

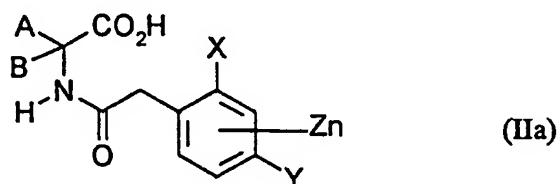


in welcher

X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

10 acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indien J. Chem. 6, 341-5, 1968) und die dabei für $R^{8'}$ = Wasserstoff gebildeten Acylaminosäuren der Formel (IIa),



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Zwischenprodukte die folgenden Verbindungen der Formel (II) genannt:

- 5 N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäuremethylester,
N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäuremethylester,
N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäuremethylester,
4-(2,4-Dichlorphenylacetylamino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
4-(2,4-Dichlorphenylacetylamino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
- 10 4-(2,4-Dichlorphenylacetylamino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäuremethylester,
N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäuremethylester,
N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäuremethylester,
- 15 4-(2,6-Dichlorphenylacetylamino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
4-(2,6-Dichlorphenylacetylamino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
4-(2,6-Dichlorphenylacetylamino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
N-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl)-1-amino-3-thiolancarbonsäuremethylester,
- 20 N-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl)-1-amino-4-tetrahydro-thiopyrancarbonsäuremethylester,
N-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäuremethylester,
4-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetylamino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
- 25 4-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetylamino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
4-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetylamino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäuremethylester,
N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyrancarbonsäuremethylester,
- 30 30 N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäuremethylester,

4-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetylarnino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
(2,4,6-Trimethylphenyl-acetylarnino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
(2,4,6-Trimethylphenyl-acetylarnino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,

5 N-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäuremethylester,
N-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäuremethylester,
N-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäuremethylester,
4-(2,4-Dimethylphenyl-acetylarnino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
(2,4-Dimethylphenyl-acetylarnino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,

10 4-(2,4-Dimethylphenyl-acetylarnino)-4-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäuremethylester,
N-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl)-1-amino-4-phenyl-cyclohexancarbonsäure-methyl-ester.

15 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien außer den bei den Herstellungsbeispielen
genannten Zwischenprodukten die folgenden Verbindungen der Formel (IIa) genannt:

N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäure,
N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäure,
N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäure,

20 4-(2,4-Dichlorphenylacetylarnino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäure,
4-(2,4-Dichlorphenylacetylarnino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäure,
4-(2,4-Dichlorphenylacetylarnino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäure,
N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäure,
N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäure,

25 N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäure,
4-(2,6-Dichlorphenylacetylarnino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäure,
4-(2,6-Dichlorphenylacetylarnino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäure,
4-(2,6-Dichlorphenylacetylarnino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäure,
N-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäure,

30 N-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäure,
N-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäure,

4-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl-amino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäure,
4-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl-amino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäure,
4-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl-amino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäure,
N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäure,
5 N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäure,
N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäure,
4-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl-amino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäure,
4-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl-amino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäure,
4-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl-amino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäure,
10 N-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäure,
N-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäure,
N-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäure,
4-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl-amino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäure,
4-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl-amino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäure,
15 4-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl-amino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäure,

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Zwischenprodukten die folgenden Verbindungen der Formel (XVII) genannt:

20 N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäurenitril,
N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäurenitril,
N-(2,4-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäurenitril,
4-(2,4-Dichlorphenylacetyl-amino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
4-(2,4-Dichlorphenylacetyl-amino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
25 4-(2,4-Dichlorphenylacetyl-amino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäurenitril,
N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäurenitril,
N-(2,6-Dichlorphenylacetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäurenitril,
4-(2,6-Dichlorphenylacetyl-amino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
30 4-(2,6-Dichlorphenylacetyl-amino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
4-(2,6-Dichlorphenylacetyl-amino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
N-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäurenitril,

N-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäurenitril,
N-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäurenitril,
4-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetylamino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
4-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetylamino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
5 4-(2-Chlor-6-fluor-phenyl-acetylamino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäurenitril,
N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäurenitril,
N-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäurenitril,
10 4-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetylamino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
4-(2,4,6-Trimethylphenyl-acetylamino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
N-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl)-1-amino-thiolan-carbonsäurenitril,
N-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydrothiopyran-carbonsäurenitril,
N-(2,4-Dimethylphenyl-acetyl)-1-amino-tetrahydropyran-carbonsäurenitril,
15 4-(2,4-Dimethylphenyl-acetylamino)-N-methyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
4-(2,4-Dimethylphenyl-acetylamino)-N-acetyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,
4-(2,4-Dimethylphenyl-acetylamino)-N-carboxyethyl-piperidin-4-carbonsäurenitril,

Verbindungen der Formel (IIa) sind beispielsweise aus den Phenylessigsäure-
20 halogeniden der Formel (XV) und Aminosäuren der Formel (XIVa) nach Schotten-
Baumann (Organikum, 9. Auflage, 446 (1970) VEB Deutscher Verlag der Wissen-
schaften, Berlin) erhältlich.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G)
und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (III),
25 Carbonsäureanhydride der Formel (IV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisen-
säurethioester der Formel (V), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordi-
thioameisensäureester der Formel (VI), Alkylhalogenide der Formel (VII),
Sulfonsäurechloride der Formel (VIII), Phosphorverbindungen der Formel (IX) und
Metallhydroxide oder Amine der Formel (X) und (XI) und Isocyanate der Formel
30 (XII) oder Carbamidsäurechlorid der Formel (XIII) sind allgemein bekannte
Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II) in welcher A, B, X, Y, Z, n und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten 5 organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glycoldimethylether und Diglycoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, 10 Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-oxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, 15 Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, [®]Adogen 464 oder TDA 1*) eingesetzt werden können.

Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner 20 sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen ar-

Adogen 464 = Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid

TDA 1 = Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin

beitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

5 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel
10 (Ia) mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) bei Verwendung der Säurehalogenide alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, 15 wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die
20 Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Verwendet man die entsprechenden Carbonsäurehalogenide so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), 25 Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) auch bei der Verwendung von Carbonsäurehalogeniden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

- 5 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.
- 10 Das Verfahren (B β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) umsetzt.

Verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) als Reaktionskomponente der Formel (IV) Carbonsäureanhydride, so können als Verdünnungsmittel vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

- 20 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B β) auch bei der Verwendung von Carbonsäureanhydriden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch

Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V) 5 umsetzt.

Verwendet man die entsprechenden Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisen- säurethioester so kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, 10 DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und 20 Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester als Carbonsäure-Derivate der Formel (V) können die Reaktionstemperaturen bei der 25 Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck 30 durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (V) im allgemeinen in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere 5 Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt dann nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Beim Herstellungsverfahren (D) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäure-ester der Formel (VI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um. 10

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dime- 15 thylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolat-salz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

20 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kalium-carbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht 25 nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (D_B) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu.

Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus der Verbindung der Formel (Ia) durch Zusatz eines Deprotonierungsmittels (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (Ia) solange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird 10 mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel 15 (Ia) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid (VIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

20 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln 25 verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (E) kann gegebenenfalls unter Phasen-Transfer-Bedingungen gearbeitet werden (W. J. Süillane et. al.; J. Chem. Soc., Perkin Trans I, (3) 677-9 (1982)). In diesem Fall setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) 10 0,3 bis 1,5 mol Sulfonsäurechlorid VIII, bevorzugt 0,5 mol bei 0° bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als Phasen-Transfer-Katalysatoren können alle quartären Ammoniumsalze verwendet werden, vorzugsweise Tetraoctylammoniumbromid und Benzyltriethylammoniumchlorid. Als organische Lösungsmittel können in diesem Fall alle unpolaren inerten 15 Lösungsmittel dienen, bevorzugt werden Benzol und Toluol eingesetzt.

Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Struktur (Ie) auf 1 Mol der Verbindung (Ia), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

20 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen aller inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

25 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate. Beispielsweise seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Metallverbindungen (X) oder Aminen (XI) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise

10 Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

15 Bei Herstellungsverfahren (H α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

20 Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinnndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (H β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel

25 (Ia) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone oder Sulfoxide.

5 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenechlorid eingesetzt

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (Ia) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

10 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

15 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

20 Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*

25 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea madera*ae, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

5 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp..

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

10 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp..

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp..

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*,
20 *Cheimatobia brumata*, *Lithocletis blanca*ella, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocoptis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*,
25 *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambigua*ella, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*,
30 *Acanthoscelides obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica*

alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varive stis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Antho nomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp.,
5 Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Cono derus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solsti tialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp.,
10 Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypnobosca spp., Stomoxyx spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp.,
20 Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptuta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und
25 akarizide Wirksamkeit aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) oder gegen die Larven der grünen Reiszikade (Nephrotettix cincticeps) zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Milben,

wie beispielsweise gegen die gemeine Spinnmilbe oder die Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: *Gossypium*, *Glycine*, *Beta*, *Daucus*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Linum*, *Ipomoea*, *Vicia*, *Nicotiana*, *Lycopersicon*, *Arachis*, *Brassica*, *Lactuca*, *Cucumis*, *Cucurbita*.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: *Oryza*, *Zea*, *Triticum*, *Hordeum*, *Avena*, *Secale*, *Sorghum*, *Panicum*, *Saccharum*, *Ananas*, *Asparagus*, *Allium*.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, 5 Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachauflaufverfahren. Sie 10 können beispielsweise in Baumwolle oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräsern eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte 15 Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

20 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische 25 Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste

5 Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B.

10 nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche

15 und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

25 Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (AMETHYDIONE) oder N-(2-

Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff (METABENZTHIAZURON) zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METAMITRON) zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethyl-ethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METRIBUZIN) zur Unkrautbekämpfung 5 in Sojabohnen, in Frage. Weiterhin kommen 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D); 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB); 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure (2,4-DP); 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid (BENTAZON); Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat (BIFENOX); 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (BROMOXYNIL); 2-Chlor-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]- 10 carbonyl-benzolsulfonamid (CHLORSULFURON); 2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionsäure, deren Methyl- oder deren Ethylester (DICLOFOPMETHYL); 4-Amino-6-t-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (ETHIOZIN); 2-4-[(6-Chlor-2-benzoxazolyl)-oxy]-phenoxy-propansäure, deren Methyl- oder deren Ethylester (FENOXAPROP); [(4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridinyl)-oxy]-essigsäure bzw. 15 deren 1-Methylheptylester (FLUROXYPYR); Methyl-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-4(5)-methylbenzoat (IMAZAMETHABENZ); 3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril (IOXYNIL); N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)-harnstoff (ISOPROTURON); (2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure (MCPA); (4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure (MCPP); N-Methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yl)- 20 oxy-acetanilid (MEFENACET); 2-[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl-benzoësäure oder deren (METSULFURON); N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (PENDIMETHALIN); 0-(6-Chlor-3-phenylpyridazin-4-yl)-S-octyl-thiocarbonat (PYRIDATE); 4-Ethylamino-2-t-butylamino-6-methylthio-s-triazin (TERBUTRYNE); 3-[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-thiophen-2-carbonsäure- 25 (THIAMETURON) in Frage. Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen 30 und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a..

Genannt seien die folgenden Verbindungen:

- 5 Acrinathrin, Alphamethrin, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Brofenprox, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Fluvalinate, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Pyresmethrin, Pyrethrum, Silafluofen, Tralomethrin, Zeta-methrin, Alanycarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butocarboxim, Carbaryl, Cartap, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenoxy carb, Isoprocarb, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Terbam, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb, Acephate, Azinphos A, Azinphos M, Bromophos A, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cyanophos. Demeton M, Demeton-S-methyl, Demeton S, Diazinon, Dichlorvos, Diclidophos, Dichlorfenthion, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Ethion, Etriphos, Fenitrothion, Fenthion, Fonophos, Formothion, Heptenophos, Iprobenfos, Isazophos, Isoxathion, Phorate, Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Methacrifos, Methamidophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton M, Oxydeprofos, 20 Parathion A, Parathion M, Phenthionate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamdon, Phoxim, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Propaphos, Prothiophos, Prothoate, Pyraclophos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Salithion, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tetrachlorvinphos, Temephos, Thiometon, Thionazin, Trichlorfon, Triazophos, Vamidothion, Buprofezin, Chlorfluazuron, Dislubenzuron, Flucycloxuron, Flu- 25 fenoxuron, Hexaflumuron, Pyriproxyfen, Tebufenozide, Teflubenzuron, Triflumuron, Imidacloprid, Nitenpyram, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamid (NI-25), Abamectin, Amitrazin, Avermectin, Azadirachtin, Bensultap, Bacillus thuringiensis, Cyromazine, Diafenthiuron, Emamectin, Ethofenprox, Fenpyrad, Fipronil, Flufenprox, Lufenuron, Metaldehyd, Milbemectin, Pymetrozine, 30 Tebufenpyrad, Triazuron, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Carbofuran, Carbosulfan, Chloethoxyfos, Cloethocarb, Disulfoton, Ethophrophos, Etriphos, Fenamiphos, Fipronil, Fonofos, Fosthiazate, Furathiocarb, HCH, Isazophos,

Isafenphos, Methiocarb, Monocrotophos, Nitopyram, Oxamyl, Phorate, Phoxim, Prothifos, Pyrachlofos, Sebufos, Silafluofen, Tebupirimphos, Tefluthrin, Terbufos, Thiodicarb, Thiafenoxy, Azocyclotin, Butylpyridaben, Clofentezine, Cyhexatin, Diafenthuron, Diethion, Emamectin, Fenazaquin, Fenbutatin Oxide, Fenothiocarb,
5 Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximate, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Fluvalinate, Fubfenprox, Hexythiazox, Ivermectin, Methidathion, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, Phosalone, Profenofos, Pyraclofos, Pyridaben, Pyrimidifen, Tebufenpyrad, Thuringiensin, Triarathene sowie 4-Bromo-2-(4-chlorophenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril
10 (AC 303630).

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen,
15 Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

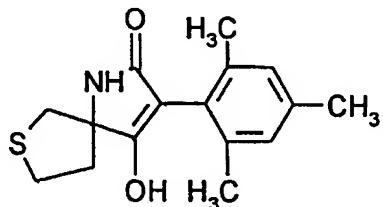
Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie
20 hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

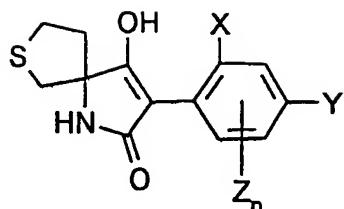
Beispiel I a - 1

49,9 g Kalium-t-butylat werden in 130 ml trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und unter Rückfluß mit einer Lösung von 65 g N-(2,4,6-Trimethylphenyl)-acetyl-
5 tetrahydrothiophen-3-amino-carbonsäure-methylester in 420 ml trockenem Toluol versetzt und 90 min am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung mit 650 ml Wasser versetzt, die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird erneut mit 300 ml Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen werden vereinigt,
10 mit 70 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Es werden erhalten 56 g (96 % d. Th.), Fp. >230°C.

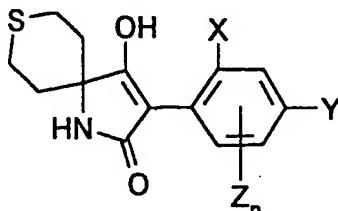


Analog werden die folgenden Verbindungen erhalten:

- 55 -

Tabelle 1a

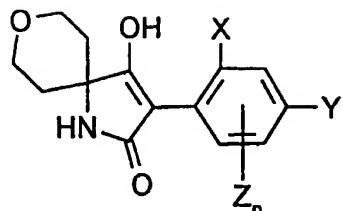
Bsp.-Nr.	X	Y	Zn	Fp. °C
I a-2	Cl	Cl	H	> 220
I a-3	Cl	H	6-F	
I a-4	Cl	H	6-Cl	
I a-5	CH ₃	CH ₃	H	
I a-6	Cl	CF ₃	6-Cl	

Tabelle 1b

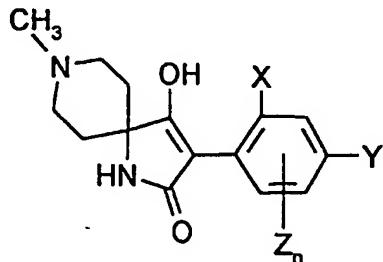
5

Bsp.-Nr.	X	Y	Zn	Fp. °C
I a-7	Cl	Cl	H	
I a-8	Cl	H	6-F	
I a-9	Cl	H	6-Cl	
I a-10	CH ₃	CH ₃	H	
I a-11	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	>220
I a-12	Cl	CF ₃	6-Cl	

- 56 -

Tabelle 1c

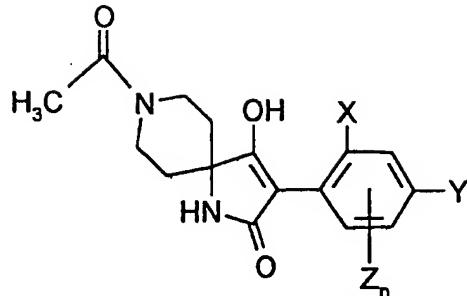
Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	Fp. °C
I a-13	Cl	Cl	H	>220
I a-14	Cl	H	6-F	
I a-15	Cl	H	6-Cl	
I a-16	CH ₃	CH ₃	H	> 230
I a-17	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	>220
I a-18	Cl	CF ₃	6-Cl	

Tabelle 1d

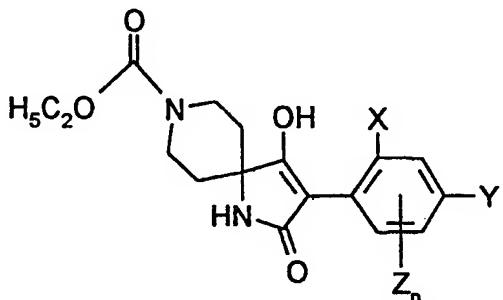
5

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	Fp. °C
I a-20	Cl	Cl	H	
I a-21	Cl	H	6-F	
I a-22	Cl	H	6-Cl	
I a-23	CH ₃	CH ₃	H	
I a-24	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	>220
I a-25	Cl	CF ₃	6-Cl	

- 57 -

Tabelle 1e

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	Fp. °C
I a-26	Cl	Cl	H	
I a-27	Cl	H	6-F	
I a-28	Cl	H	6-Cl	
I a-29	CH ₃	CH ₃	H	
I a-30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	>220
I a-31	Cl	CF ₃	6-Cl	

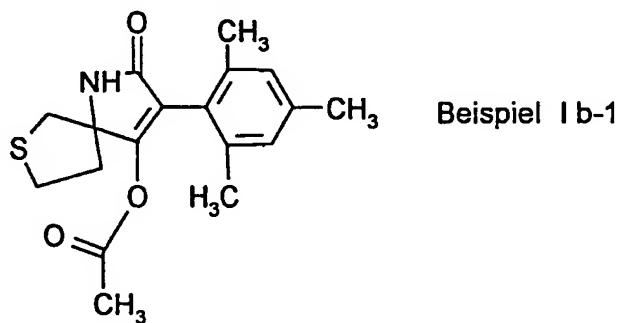
Tabelle 1f

5

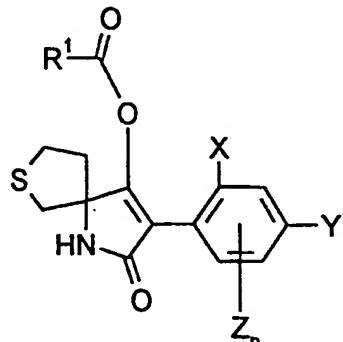
Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	Fp. °C
I a-32	Cl	Cl	H	
I a-33	Cl	H	6-F	
I a-34	Cl	H	6-Cl	
I a-35	CH ₃	CH ₃	H	
I a-36	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	
I a-37	Cl	CF ₃	6-Cl	

Beispiel I b - 1

5,8 g der Verbindung des Beispiels I a-1 werden in 70 ml trockenem Methylenchlorid mit 2,8 ml Triethylamin versetzt und bei 0 bis 10°C 1,5 ml Acetylchlorid in 5 ml trockenem Methylenchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird zweimal mit 5 200 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleiben 1,7 g (26 % d. Th.) Fp. 211°C.

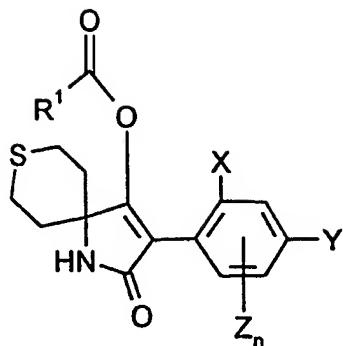


Analog werden die folgenden Verbindungen erhalten:

Tabelle 2a

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-2	Cl	Cl	H	CH ₃	199-201
I b-3	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-4	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-5	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I b-6	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-7	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	133-135
I b-8	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-9	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-10	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I b-11	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	175
I b-12	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-13	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	
I b-14	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-15	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-16	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	
I b-17	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	185
I b-18	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-19	Cl	Cl	H	Ph	
I b-20	Cl	H	6-F	Ph	
I b-21	Cl	H	6-Cl	Ph	
I b-22	CH ₃	CH ₃	H	Ph	
I b-23	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Ph	
I b-24	Cl	CF ₃	6-Cl	Ph	

- 60 -

Tabelle 2b

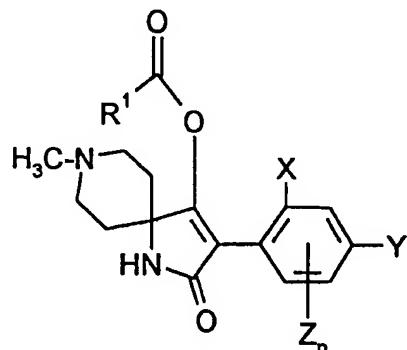
Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-25	Cl	Cl	H	CH ₃	
I b-27	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-28	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-29	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I b-30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	>220
I b-31	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-32	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I b-33	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-34	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-35	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I b-36	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	208-209
I b-37	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-38	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	
I b-39	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-40	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-41	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	
I b-42	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	> 220
I b-43	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-44	Cl	Cl	H	Phenyl	
I b-45	Cl	H	6-F	Phenyl	

- 61 -

Tabelle 2b (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-46	Cl	H	6-Cl	Phenyl	
I b-47	CH ₃	CH ₃	H	Phenyl	
I b-48	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Phenyl	
I b-49	Cl	CF ₃	6-Cl	Phenyl	

Tabelle 2c



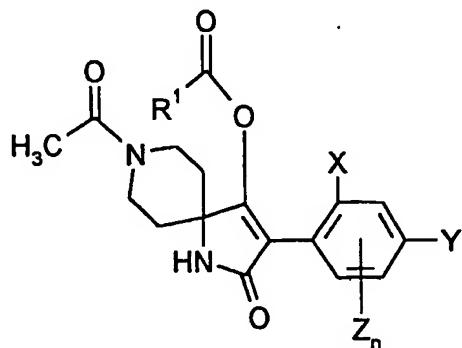
Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-50	Cl	Cl	H	CH ₃	
I b-51	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-52	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-53	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I b-54	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I b-55	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-56	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I b-57	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-58	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-59	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I b-60	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I b-61	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	

- 62 -

Tabelle 2c (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-62	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	
I b-63	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-64	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-65	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	
I b-66	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	
I b-67	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-68	Cl	Cl	H	Phenyl	
I b-69	Cl	H	6-F	Phenyl	
I b-70	Cl	H	6-Cl	Phenyl	
I b-71	CH ₃	CH ₃	H	Phenyl	
I b-72	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Phenyl	
I b-73	Cl	CF ₃	6-Cl	Phenyl	

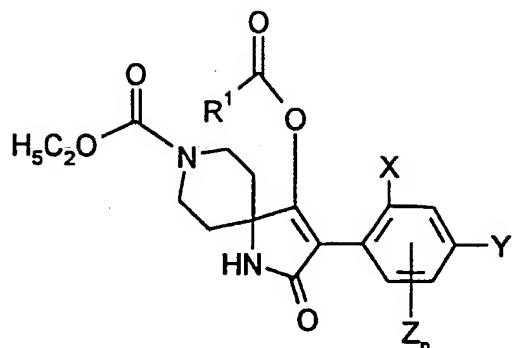
Tabelle 2d



Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-74	Cl	Cl	H	CH ₃	
I b-75	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-76	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-77	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	

Tabelle 2d (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-78	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I b-79	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-80	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I b-81	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-82	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-83	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I b-84	CH ₃	CH ₃	6CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I b-85	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-86	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	
I b-87	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-88	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-89	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	
I b-90	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	
I b-91	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-92	Cl	Cl	H	Phenyl	
I b-93	Cl	H	6-F	Phenyl	
I b-94	Cl	H	6-Cl	Phenyl	
I b-95	CH ₃	CH ₃	H	Phenyl	
I b-96	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Phenyl	
I b-97	Cl	CF ₃	6-Cl	Phenyl	

Tabelle 2e

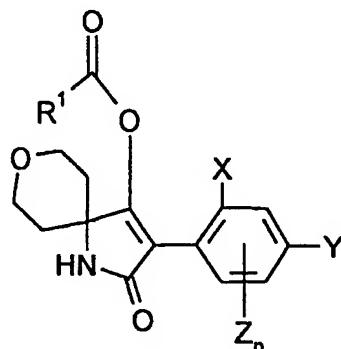
Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-98	Cl	Cl	H	CH ₃	
I b-99	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-100	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-101	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I b-102	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I b-103	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-104	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I b-105	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-106	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-107	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I b-108	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I b-109	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-110	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	
I b-111	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-112	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-113	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	
I b-114	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	
I b-115	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-116	Cl	Cl	H	Phenyl	
I b-117	Cl	H	6-F	Phenyl	

- 65 -

Tabelle 2e

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-118	Cl	H	6-Cl	Phenyl	
I b-119	CH ₃	CH ₃	H	Phenyl	
I b-120	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Phenyl	
I b-121	Cl	CF ₃	6-Cl	Phenyl	

Tabelle 2f



Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-122	Cl	Cl	H	CH ₃	> 220
I b-123	Cl	H	6-F	CH ₃	
I b-124	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I b-125	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	186
I b-126	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	> 220
I b-127	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I b-128	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	205-206
I b-129	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I b-130	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I b-131	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	169
I b-132	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	212-215
I b-133	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	

Tabelle 2f (Fortsetzung)

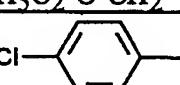
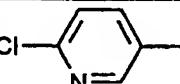
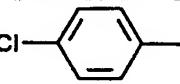
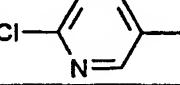
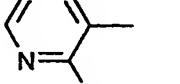
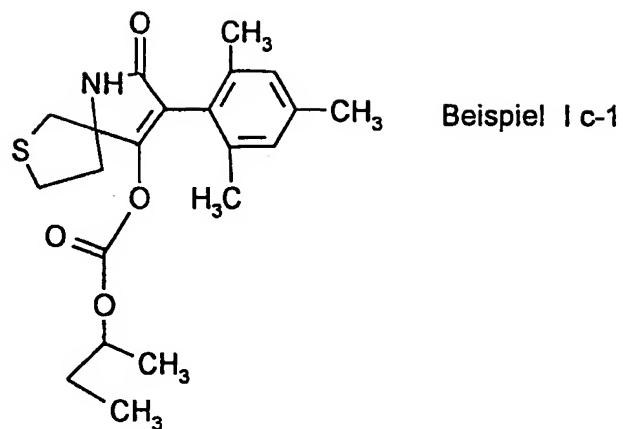
Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-134	Cl	Cl	H	t-C ₄ H ₉	209-212
I b-135	Cl	H	6-F	t-C ₄ H ₉	
I b-136	Cl	H	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-137	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	162
I b-138	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	
I b-139	Cl	CF ₃	6-Cl	t-C ₄ H ₉	
I b-140	Cl	Cl	H	Ph	
I b-141	Cl	H	6-F	Ph	
I b-142	Cl	H	6-Cl	Ph	
I b-143	CH ₃	CH ₃	H	Ph	
I b-144	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Ph	
I b-145	Cl	CF ₃	6-Cl	Ph	
I b-146	CH ₃	CH ₃	H	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	171
I b-147	CH ₃	CH ₃	H		> 220
I b-148	CH ₃	CH ₃	H		> 220
I b-149	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₃ C-CH ₂ -	199
I b-150	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		> 220
I b-151	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		> 220
I b-152	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		> 220

Tabelle 2f (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ¹	Fp. °C
I b-153	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		> 220
I b-154	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		201
I b-155	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	182
I b-156	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₄ H ₉	> 220
I b - 157	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		214

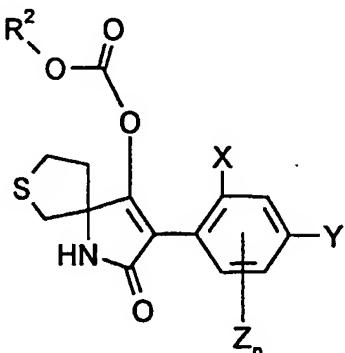
5 Beispiel I c - 1

5,8 g der Verbindung des Beispiels I a-1 werden in 70 ml trockenem Methylenchlorid mit 2,8 ml Triethylamin versetzt und bei 0 bis 10°C 2,7 g Chlorameisensäure-sec.-butylester in 5 ml trockenem Methylenchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird zweimal mit 200 ml 0,5 N Natronlaugé gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet
10 und das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleiben 1,7 g (22 % d. Th.) Fp. 157°C.



Analog werden die folgenden Verbindungen erhalten:

Tabelle 3a



5

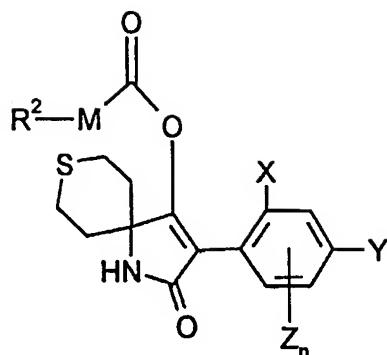
Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	Fp. °C
I c-2	Cl	Cl	H	CH ₃	
I c-3	Cl	H	6-F	CH ₃	
I c-4	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I c-5	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I c-6	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I c-7	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I c-8	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	159-162

Tabelle 3a (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	Fp. °C
I c-9	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	
I c-10	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	
I c-11	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
I c-12	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	134
I c-13	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I c-14	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I c-15	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-16	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I c-17	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I c-18	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-19	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	
I c-20	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	
I c-21	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-22	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	
I c-23	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-24	Cl	Cl	H	Phenyl	
I c-25	Cl	H	6-F	Phenyl	
I c-26	Cl	H	6-Cl	Phenyl	
I c-27	CH ₃	CH ₃	H	Phenyl	
I c-28	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Phenyl	
I c-29	Cl	CF ₃	6-Cl	Phenyl	
I c-30	Cl	Cl	H	Benzyl	
I c-31	Cl	H	6-F	Benzyl	
I c-32	Cl	H	6-Cl	Benzyl	
I c-33	CH ₃	CH ₃	H	Benzyl	
I c-34	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Benzyl	
I c-35	Cl	CF ₃	6-Cl	Benzyl	

- 70 -

Tabelle 3b



Bsp.-Nr.	X	Y	Zn	R ²	M	Fp. °C
I c-36	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	S	
I c-37	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	S	
I c-38	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	S	
I c-39	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	S	
I c-40	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	S	208-209
I c-41	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	O	
I c-42	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	O	
I c-43	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	O	
I c-44	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	O	
I c-45	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	O	
I c-46	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	O	201-202
I c-47	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	O	
I c-48	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	O	
I c-49	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	O	
I c-50	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	O	
I c-51	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	O	
I c-52	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	O	
I c-53	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	O	
I c-54	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	O	

Tabelle 3b

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	M	Fp. °C
I c-55	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	O	
I c-56	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	O	
I c-57	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	s-C ₄ H ₉	O	185-187
I c-58	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	O	
I c-60	Cl	Cl	H	Phenyl	O	
I c-61	Cl	H	6-F	Phenyl	O	
I c-62	Cl	H	6-Cl	Phenyl	O	
I c-63	CH ₃	CH ₃	H	Phenyl	O	
I c-64	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Phenyl	O	
I c-65	Cl	CF ₃	6-Cl	Phenyl	O	
I c-66	Cl	Cl	H	Benzyl	O	
I c-67	Cl	H	6-F	Benzyl	O	
I c-68	Cl	H	6-Cl	Benzyl	O	
I c-69	CH ₃	CH ₃	H	Benzyl	O	
I c-70	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Benzyl	O	
I c-71	Cl	CF ₃	6-Cl	Benzyl	O	

Tabelle 3c

5

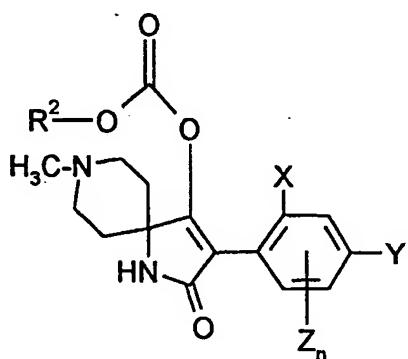


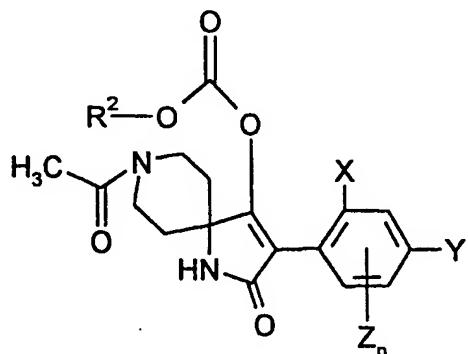
Tabelle 3c (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	Fp. °C
I c-72	Cl	Cl	H	CH ₃	
I c-73	Cl	H	6-F	CH ₃	
I c-74	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I c-75	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
Ic -76	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I c-77	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I c-78	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	
I c-79	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	
I c-80	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	
I c-81	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
I c-82	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	
I c-83	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I c-84	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I c-85	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-86	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I c-87	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I c-88	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-89	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	
I c-90	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	
I c-91	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-92	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	
I c-93	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	s-C ₄ H ₉	
I c-94	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-95	Cl	Cl	H	Phenyl	
I c-96	Cl	H	6-F	Phenyl	
I c-97	Cl	H	6-Cl	Phenyl	
I c-98	CH ₃	CH ₃	H	Phenyl	
I c-99	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Phenyl	

Tabelle 3c (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	Fp. °C
I c-100	Cl	CF ₃	6-Cl	Phenyl	
I c-101	Cl	Cl	H	Benzyl	
I c-102	Cl	H	6-F	Benzyl	
I c-103	Cl	H	6-Cl	Benzyl	
I c-104	CH ₃	CH ₃	H	Benzyl	
I c-105	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Benzyl	
I c-106	Cl	CF ₃	6-Cl	Benzyl	

Tabelle 3d

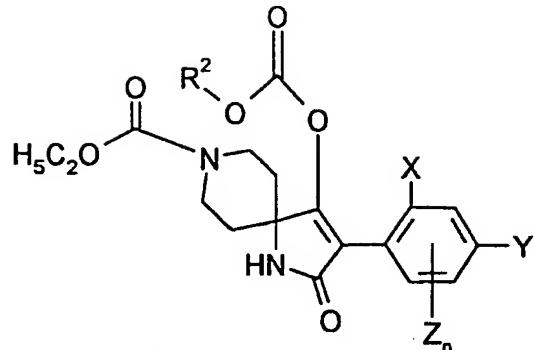


Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	Fp. °C
I c-107	Cl	Cl	H	CH ₃	
I c-108	Cl	H	6-F	CH ₃	
I c-109	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I c-110	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I c-111	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I c-112	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I c-113	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	

Tabelle 3d (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	Fp. °C
I c-114	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	
I c-115	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	
I c-116	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
I c-117	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	216
I c-118	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I c-119	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I c-120	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-121	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I c-122	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I c-123	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-124	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	
I c-125	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	
I c-126	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-127	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	
I c-128	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	s-C ₄ H ₉	
I c-129	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-130	Cl	Cl	H	Phenyl	
I c-131	Cl	H	6-F	Phenyl	
I c-132	Cl	H	6-Cl	Phenyl	
I c-133	CH ₃	CH ₃	H	Phenyl	
I c-134	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Phenyl	
I c-135	Cl	CF ₃	6-Cl	Phenyl	
I c-136	Cl	Cl	H	Benzyl	
I c-137	Cl	H	6-F	Benzyl	
I c-138	Cl	H	6-Cl	Benzyl	
I c-139	CH ₃	CH ₃	H	Benzyl	
I c-140	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Benzyl	
I c-141	Cl	CF ₃	6-Cl	Benzyl	

Tabelle 3e



Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	Fp. °C
I c-142	Cl	Cl	H	CH ₃	
I c-143	Cl	H	6-F	CH ₃	
I c-144	Cl	H	6-Cl	CH ₃	
I c-145	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	
I c-146	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	
I c-147	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	
I c-148	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	
I c-149	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	
I c-150	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	
I c-151	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	
I c-152	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	
I c-153	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	
I c-154	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	
I c-155	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-156	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	
I c-157	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	
I c-158	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	
I c-159	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	
I c-160	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	

Tabelle 3e (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	Fp. °C
I c-161	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-162	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	
I c-163	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	s-C ₄ H ₉	
I c-164	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	
I c-165	Cl	Cl	H	Phenyl	
I c-166	Cl	H	6-F	Phenyl	
I c-167	Cl	H	6-Cl	Phenyl	
I c-168	CH ₃	CH ₃	H	Phenyl	
I c-169	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Phenyl	
I c-170	Cl	CF ₃	6-Cl	Phenyl	
I c-171	Cl	Cl	H	Benzyl	
I c-172	Cl	H	6-F	Benzyl	
I c-173	Cl	H	6-Cl	Benzyl	
I c-174	CH ₃	CH ₃	H	Benzyl	
I c-175	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Benzyl	
I c-176	Cl	CF ₃	6-Cl	Benzyl	

Tabelle 3f

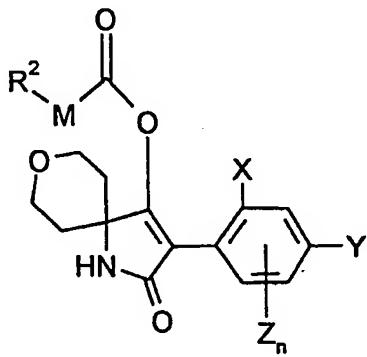


Tabelle 3f (Fortsetzung)

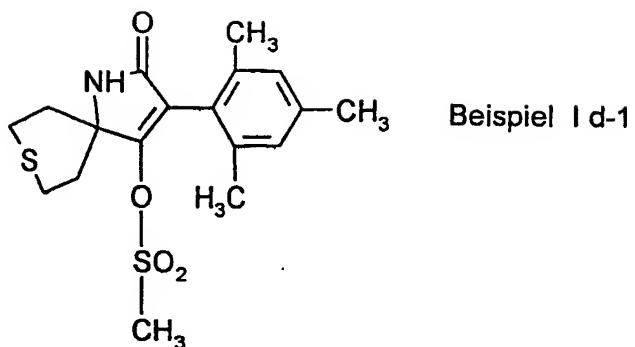
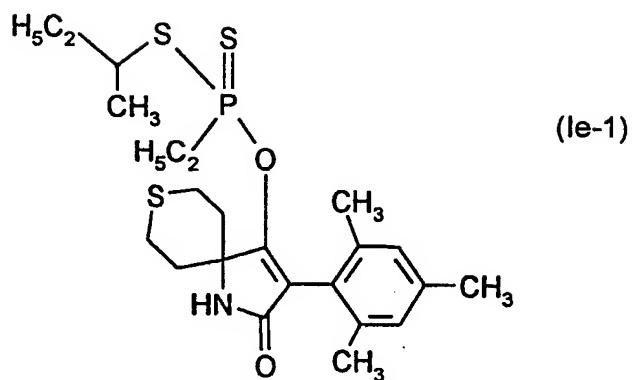
Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	M	Fp. °C
I c-177	Cl	Cl	H	CH ₃	O	
I c-178	Cl	H	6-F	CH ₃	O	
I c-179	Cl	H	6-Cl	CH ₃	O	
I c-180	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	O	
I c-181	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	O	191
I c-182	Cl	CF ₃	6-Cl	CH ₃	O	
I c-183	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	O	194-196
I c-184	Cl	H	6-F	C ₂ H ₅	O	
I c-185	Cl	H	6-Cl	C ₂ H ₅	O	
I c-186	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	O	188
I c-187	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	C ₂ H ₅	O	193-195
I c-188	Cl	Cl	H	i-C ₃ H ₇	O	
I c-189	Cl	H	6-F	i-C ₃ H ₇	O	
I c-190	Cl	H	6-Cl	i-C ₃ H ₇	O	
I c-191	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	O	177
I c-192	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	O	197
I c-193	Cl	CF ₃	6-Cl	i-C ₃ H ₇	O	
I c-194	Cl	Cl	H	s-C ₄ H ₉	O	203-205
I c-195	Cl	H	6-F	s-C ₄ H ₉	O	
I c-196	Cl	H	6-Cl	s-C ₄ H ₉	O	
I c-197	CH ₃	CH ₃	H	s-C ₄ H ₉	O	151
I c-198	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	s-C ₄ H ₉	O	215-218
I c-199	Cl	CF ₃	6-Cl	s-C ₄ H ₉	O	
I c-200	Cl	Cl	H	Phenyl	O	
I c-201	Cl	H	6-F	Phenyl	O	
I c-202	Cl	H	6-Cl	Phenyl	O	
I c-203	CH ₃	CH ₃	H	Phenyl	O	
I c-204	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Phenyl	O	> 220

Tabelle 3f (Fortsetzung)

Bsp.-Nr.	X	Y	Z _n	R ²	M	Fp. °C
I c-205	Cl	CF ₃	6-Cl	Phenyl	O	
I c-206	Cl	Cl	H	Benzyl	O	
I c-207	Cl	H	6-F	Benzyl	O	
I c-208	Cl	H	6-Cl	Benzyl	O	
I c-209	CH ₃	CH ₃	H	Benzyl	O	> 220
I c-210	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	Benzyl	O	215
I c-211	Cl	CF ₃	6-Cl	Benzyl	O	
I c-212	CH ₃	CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{H}_9\text{C}_4-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	O	218
I c-213	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	O	178
I c-214	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-(CH ₂) ₂ -	S	185-190
I c-215	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₃ H ₇	S	210-215
I c-216	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	t-C ₄ H ₉	S	220-225
I c-217	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	i-C ₄ H ₉	O	188
I c-218	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{H}_9\text{C}_4-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	O	198

Beispiel I d - 1

5,8 g der Verbindung des Beispiels I a-11 werden in 70 ml trockenem Methylenechlorid mit 2,8 ml Triethylamin versetzt und bei 0 bis 10°C 1,7 g Methansulfonsäurechlorid in 5 ml trockenem Methylenchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird zweimal mit 200 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleiben 3,2 g (56 % d. Th.) Fp. 220°C.

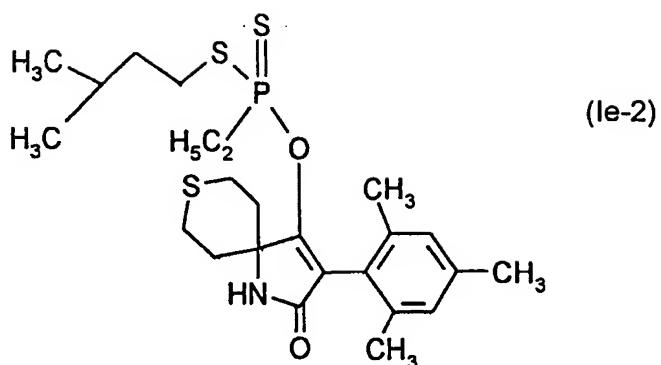
Beispiel Ie-1

5 3 g der Verbindung des Beispiels Ia - 11 werden in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt, mit 1,5 ml Triethylamin versetzt und anschließend 2,1 g Ethanthiophosphonsäurechlorid-sek.-butyl-thioester zugegeben. Man führt 1 Tag bei 50°C, dampft das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Aceton 9 : 1 als Elutionsmittel. Man erhält nach Abdampfen des Lösungsmittels 1,1 g (= 23 % der Theorie) der oben gezeigten Verbindung vom Fp. 216°C.

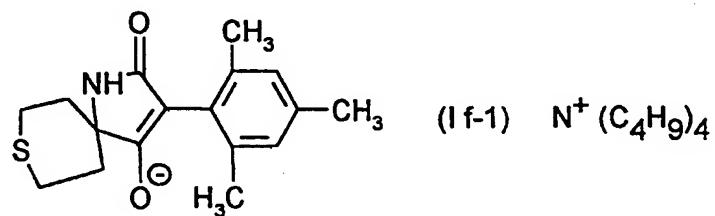
10

Analog wurde das Beispiel (Ie-2) vom Fp. 208°C erhalten:

- 80 -

Beispiel I f - 1

5,8 g der Verbindung des Beispiels I a-11 werden in 70 ml trockenem Methylenchlorid mit 6,24 ml Tetrabutylammoniumhydroxid (in Form der 40 %igen wässrigen Lösung) versetzt und bei 0 bis 10°C 15 min. gerührt. Die Reaktionslösung wird eingeengt und der Rückstand durch Zugabe von Diisopropylether zur Kristallisation gebracht. Nach Absaugen des Niederschlags bleiben 5,4 g (99 % d. Th.) Fp. 110°C.

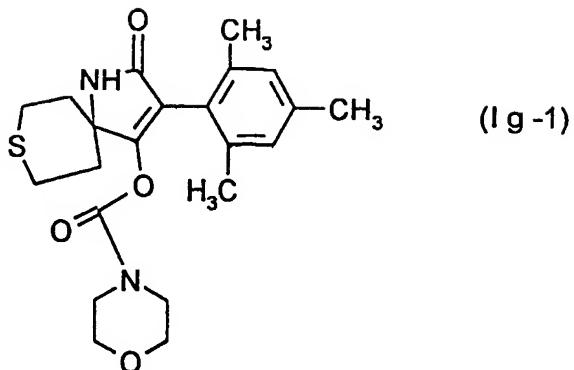


10

Beispiel I g - 1

5,8 g der Verbindung des Beispiels I a-11 werden in 70 ml trockenem Methylenchlorid mit 2,8 ml Triethylamin versetzt und bei 0 bis 10°C 1,76 ml Morpholincarbamidsäurechlorid in 5 ml trockenem Methylenchlorid zugegeben. Die 15 Reaktionslösung wird zweimal mit 200 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleiben 1,2 g (19 % d. Th.) Fp. 198°C.

- 81 -

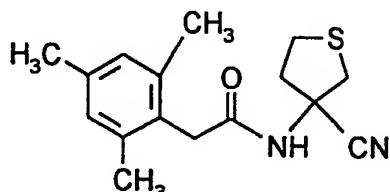


Beispiele zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel XVII

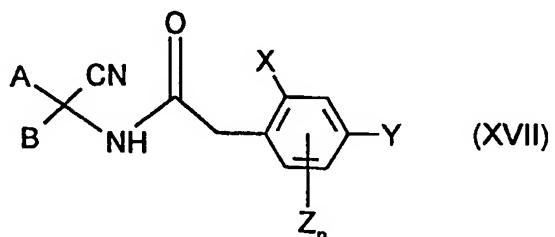
Beispiel XVII - 1

Zu 51,2 g 3-Amino-3-cyano-thiolan in 600 ml trockenem Tetrahydrofuran werden 56 ml Triethylamin gegeben und bei 0°C eine Lösung von 78,6 g Mesitylessigsäurechlorid in 80 ml trockenem Tetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf 1,2 l Eiswasser gegeben, 200 ml 1 N Salzsäure zugefügt, der entstehende Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Es werden 89,5 g (78 % d. Th.) Fp. 174-175°C der folgenden Verbindung erhalten.

10



Analog werden die folgenden Verbindungen XVII erhalten.



Bsp.-Nr.	X	X	Z _n	A B	Fp.
XVII-2	Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -	131-133
XVII-3	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	>220
XVII-4	Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	198-199
XVII-5	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	182-183
XVII-6	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	—(CH ₂) ₂ —N—(CH ₂) ₂ — CH ₃	176
XVII-7	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	—(CH ₂) ₂ —N—(CH ₂) ₂ — CO-CH ₃	206
XVII-8	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	—(CH ₂) ₂ —N—(CH ₂) ₂ — CO-C ₆ H ₅	120
XVII-9	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	—(CH ₂) ₂ —N—(CH ₂) ₂ — CO-OC ₂ H ₅	161
XVII-10	CH ₃	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	152

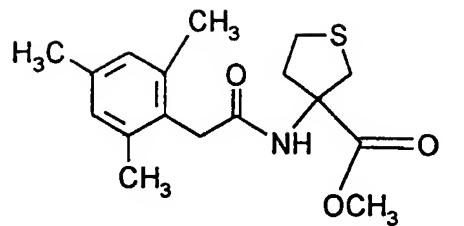
Beispiele zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel II

Beispiel II - 1

Eine Suspension von 89,5 g der Verbindung des Beispiels XVII-1 in 500 ml

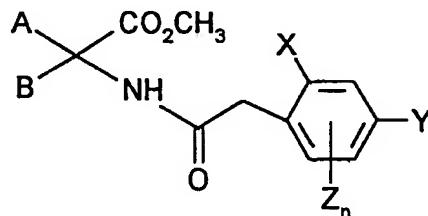
5 Methylenechlorid wird in 152,4 g konz. Schwefelsäure gegeben, 2 h nachgerührt und bei 40°C 218 ml Methanol zugetropft. Es wird 6 h bei 40 - 70°C weitergerührt. Die Reaktionslösung wird auf 1,5 l Eis gegeben, mit 500 ml Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchloridphase getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 65 g (65 % d. Th.) Fp 111 - 113°C der Verbindung der Formel

- 83 -



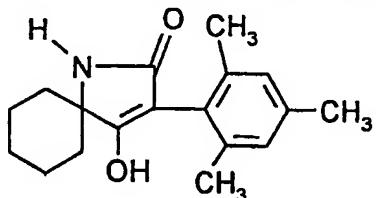
Beispiel II-1

Analog werden folgende Verbindungen der Formel II erhalten:

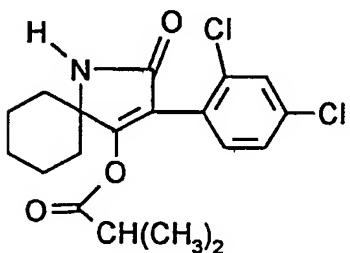


Bsp.-Nr.	X	X	Z _n	A	B	Fp.
II-2	Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -		133-135
II-3	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		158
II-4	Cl	Cl	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		130-131
II-5	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		153-154
II-6	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -		128-130
II-7	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CO-CH ₃		148-150
II-8	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CO-C ₆ H ₅		Oel
II-9	CH ₃	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		119

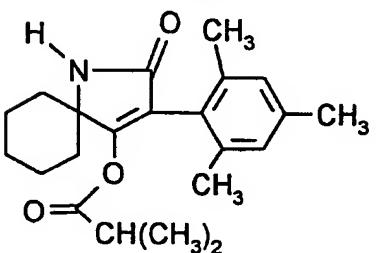
In den Anwendungsbeispielen wurden die folgenden aus dem Stand der Technik bekannten Vergleichsverbindungen eingesetzt:



(A)

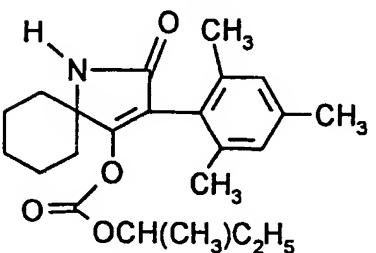


(B)

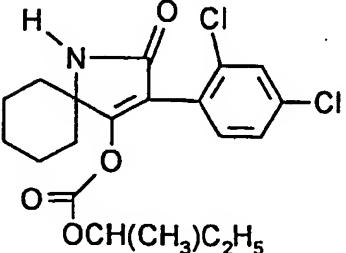


(C)

5



(D)



(E)

(alle bekannt aus EP 0456063)

Beispiel A

Myzus-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattlaus abgetötet wurde.

15 Bei diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen Ia-17 und Ib-128 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,01 % eine Abtötung von mindestens 90 % nach 6 Tagen, während die aus dem Stand der Technik bekannte Verbindung (A) keine Abtötung bewirkte und die aus dem Stand der Technik bekannte Verbindung (B) bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,1 %
20 eine Abtötung von nur 20 % bewirkte.

Beispiel B

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurde.

15 Bei diesem Test bewirkte z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel Ib-132 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 3 Tagen.

Beispiel C

Nephotettix - Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikade abgetötet wurde.

15 Bei diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen Ic-194 und Ic-198 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,01 % eine Abtötung von 100 %.

Beispiel D

Tetranychus - Test (OP-resistant)

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilbe abgetötet wurde.

15 Bei diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen Ia-17, Ib-132 und Ic-198 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,02 % eine Abtötung von 100 % nach 14 Tagen.

Beispiel E**Panonychus - Test**

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

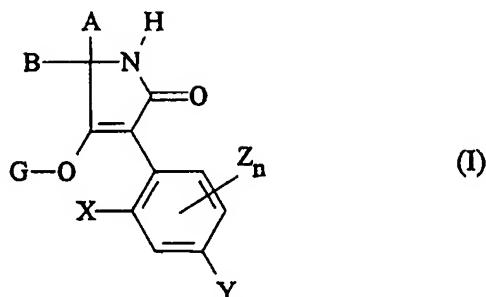
10 Ca. 30 cm hohe Pflaumenbäumchen (*Prunus domestica*), die stark von allen Entwicklungsstadien der Obstbaumspinnmilbe (*Panonychus ulmi*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilbe abgetötet wurde.

15 Bei diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen Ia-17, Ib-132 und Ic-198 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,02 % eine Abtötung von 100 % nach 14 Tagen.

Patentansprüche

1. Substituierte spirocyclische 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-derivate der Formel (I)



in welcher

5 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen durch mindestens ein Heteroatom unterbrochenen unsubstituierten oder substituierten 5-6gliedrigen Cyclus stehen,

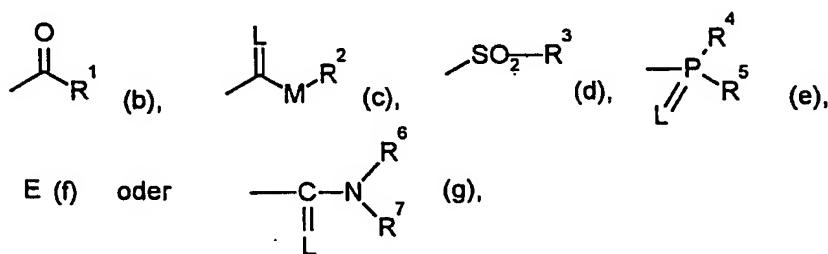
X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,

10 Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



steht,

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

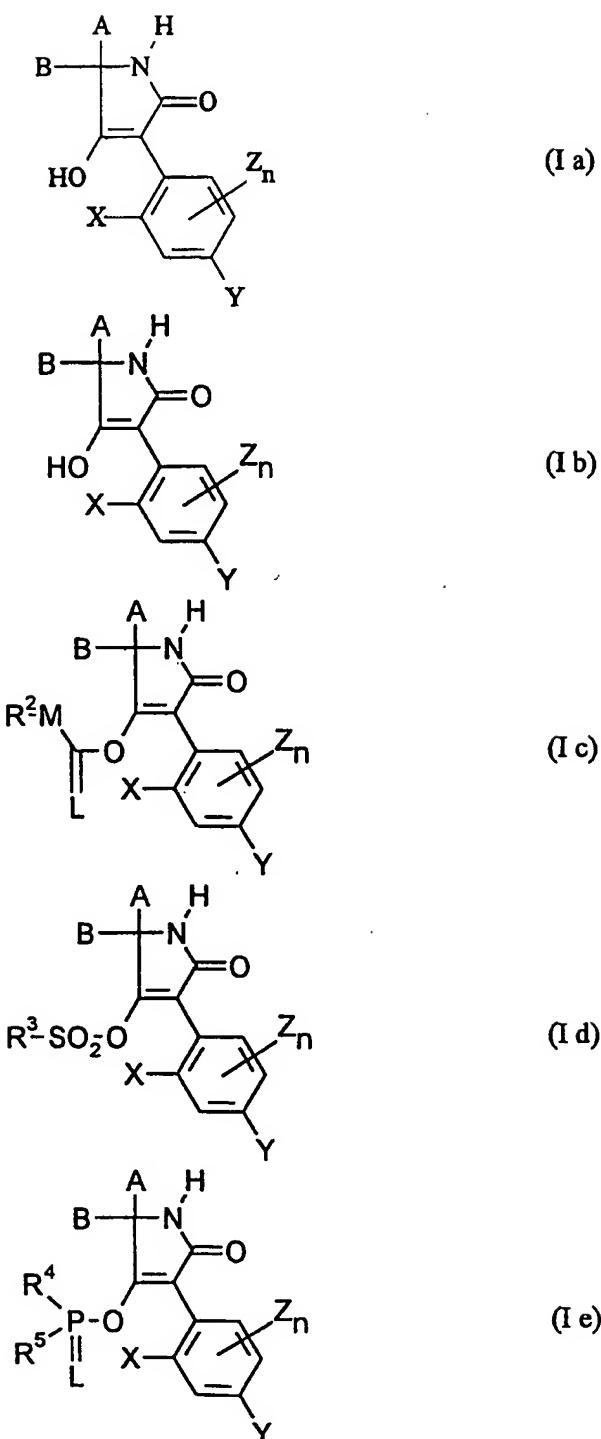
5 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht ,

10 R² für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

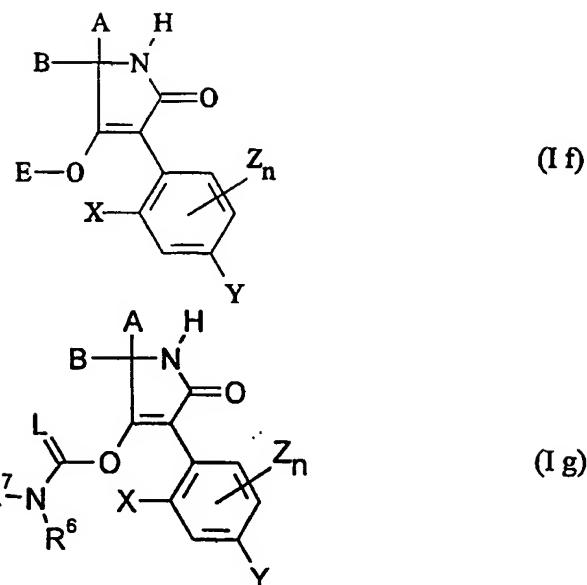
15 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

20 2. Substituierte spirocyclische 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dionederivate gemäß Anspruch 1 der folgenden Formeln (Ia) bis (I-g):



- 93 -



worin

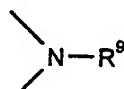
A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und n

die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

3. Substituierte spirocyclische 1H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dionederivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen 5-6gliedrigen Spirocyclus stehen, der die Gruppe

5



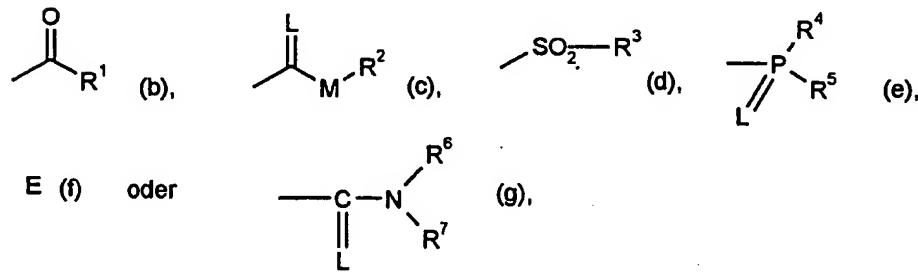
und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel enthält, der unsubstituiert oder einfach oder mehrfach durch Alkyl, Cycloalkyl, Haloalkyl, Alkoxy, Thioalkyl, Halogen oder Phenyl substituiert sein kann,

X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

10 Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



15 steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und

L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

5 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₁-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen und durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann,

10 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

15 für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl

20 für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl,

25 für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl

30 für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder

35 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

40 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₃-C₅-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano,

C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

5 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen 3- bis 7-gliedrigen Ring stehen,

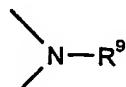
10 R⁹ für Wasserstoff, R¹, COR¹ oder CO₂R² steht, wobei R¹ bzw. R² die in Anspruch 3 für R¹ bzw. R² genannten Bedeutungen annehmen kann und

15 n für eine Zahl von 0 bis 3 steht.

4. Substituierte spirocyclische 1H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dionederivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

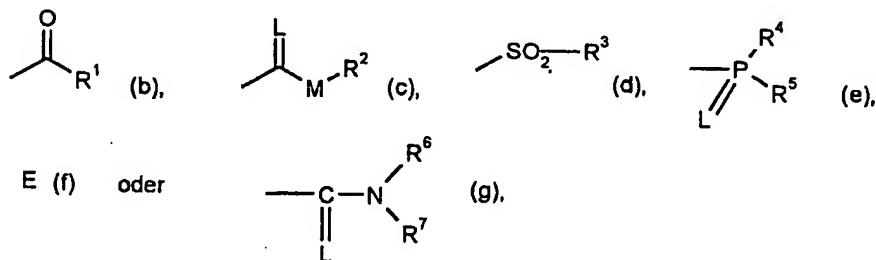
A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen 5-6gliedrigen Spirocyclus stehen, der die Gruppe

5



und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel enthält, der unsubstituiert oder einfach oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Thioalkyl, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann,

10 X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,
 Y für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,
 Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



15 steht, in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und

L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

5 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₁-C₆-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen und durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

10 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,

15 für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

20 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Furanyl, Thienyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl,

25 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl oder

 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₆-alkyl, Pyrimidinyloxy-C₁-C₆-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₆-alkyl steht,

20 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl,

25 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder

 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

5 R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di-(C_1 - C_6)-alkylamino, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_3 - C_4 -Alkenylthio, C_3 - C_6 -Cycloalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, C_1 - C_3 -Alkylthio, C_1 - C_3 -Halogenalkylthio, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

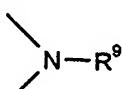
10 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_5 -Halogenalkyl, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Halogenalkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 4- bis 7-gliedrigen Ring stehen,

15 R^9 für Wasserstoff, $COR^{1'}$ oder $CO_2R^{1'}$ steht, wobei $R^{1'}$ für C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht und

20 n für eine Zahl von 0 bis 2 steht.

20 5. Substituierte spirocyclische 1H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dionederivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

25 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen 5- bis 6gliedrigen Spirocyclus stehen, der die Gruppe



25 und/oder Sauerstoff und/oder Schwefel enthält, der unsubstituiert oder einfach oder mehrfach durch Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-

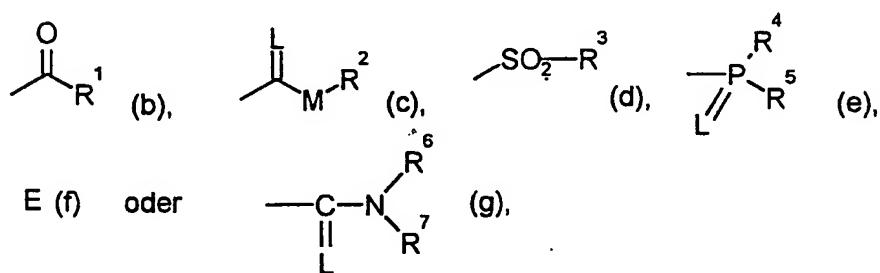
Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sein kann,

5 X für Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,

Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,

Z für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



10 steht, in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht und

L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

15 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₁-C₄-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen und durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann,

20 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Nitro substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl,

5 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl oder

10 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl, Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidinyloxy-C₁-C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

15 R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

20 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, C₁-C₄-Alkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

25 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor,

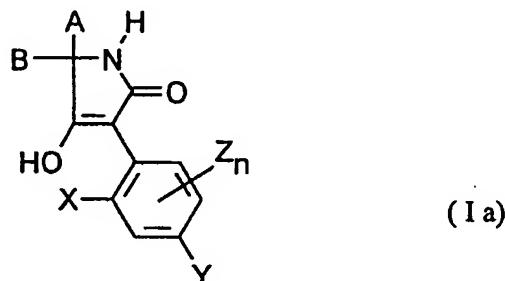
Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 5- bis 7-gliedrigen Ring stehen,

5 R⁹ für Wasserstoff, COR¹ oder CO₂R¹ steht, wobei R¹ für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl steht und
 n für 0 oder 1 steht.

6. Verfahren zur Herstellung der spirocyclischen substituierten 1H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dionederivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1

10 dadurch gekennzeichnet, daß man

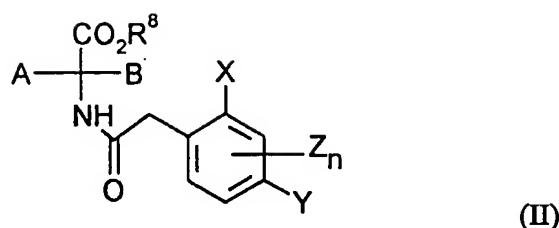
(A) 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man

15 N-Acylaminosäureester der Formel (II)



in welcher

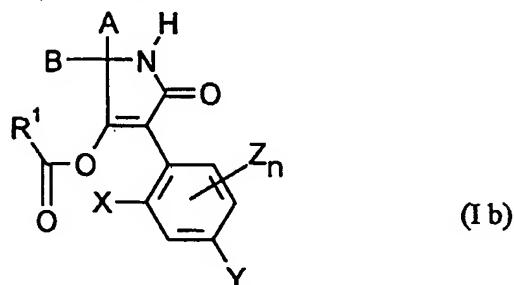
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, und

R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer
5 Base intramolekular kondensiert;

oder

(B) daß man Verbindungen der Formel (Ib)

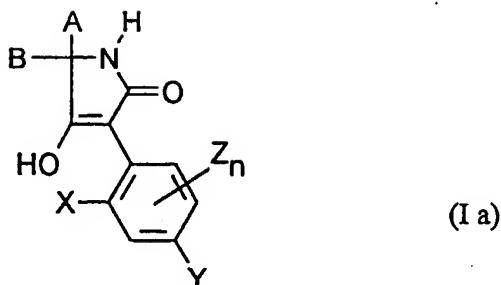


in welcher

A, B, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben, erhält,
10 wenn man

Verbindungen der Formel (Ia),

- 104 -



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Säurehalogeniden der Formel (III)



in welcher

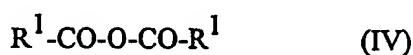
5 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

10 β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

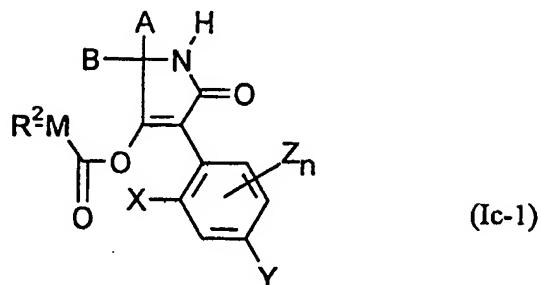
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

15

umsetzt;

oder

(C) daß man Verbindungen der Formel (Ic-1)



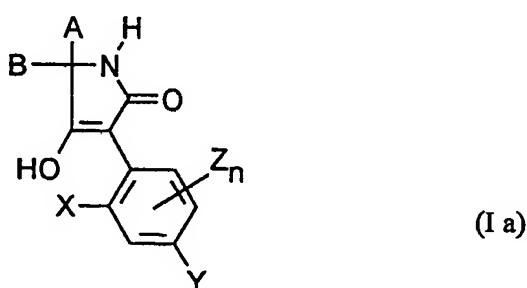
in welcher

5 A, B, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,

und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht, erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (Ia)

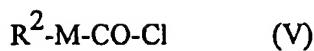


in welcher

10 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der Formel (V)

- 106 -



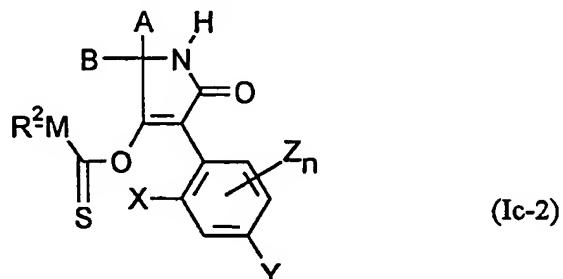
in welcher

 R^2 und M die oben angegebene Bedeutung haben,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

oder

(D) daß man Verbindungen der Formel (Ic-2)



in welcher

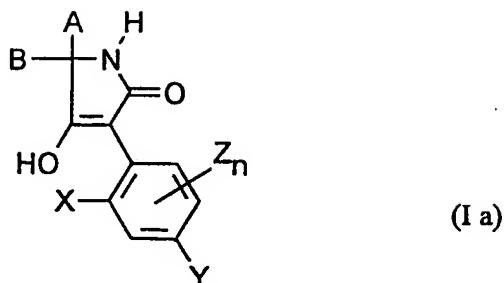
A, B, R^2 , X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

10 und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht, erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (Ia)

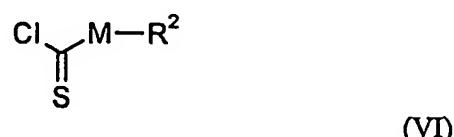
- 107 -



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäure-estern der Formel (VI)



5

in welcher

M und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder

10

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel (VII)



in welcher

 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat

15

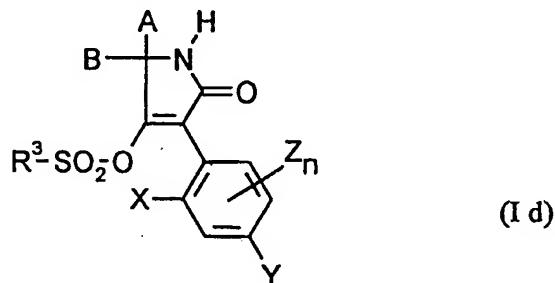
und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und
gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt;

oder

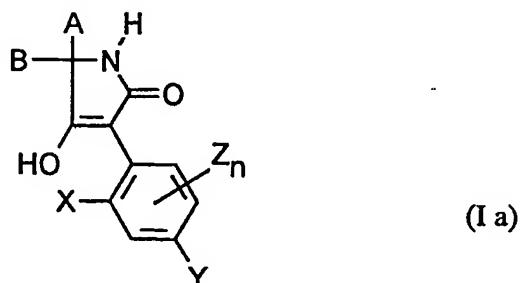
5 (E) daß man Verbindungen der Formel (Id)



in welcher

A, B, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben, erhält,
wenn man

Verbindungen der Formel (Ia)



10

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII)



in welcher

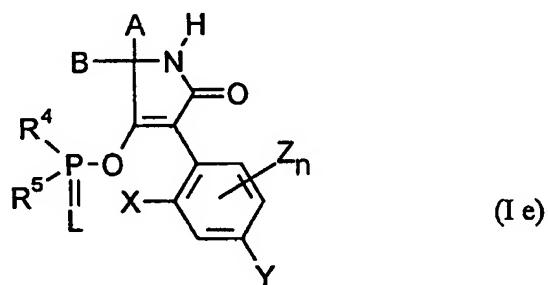
R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

umsetzt;

oder

(F) daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ie)

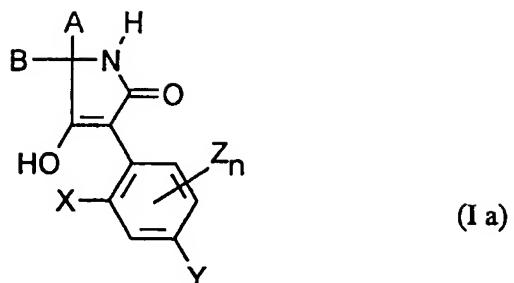


in welcher

10 A, B, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben, erhält,

wenn man 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ia) bzw. deren Enole

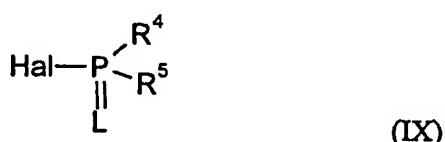
- 110 -



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX)



in welcher

5 L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben

und

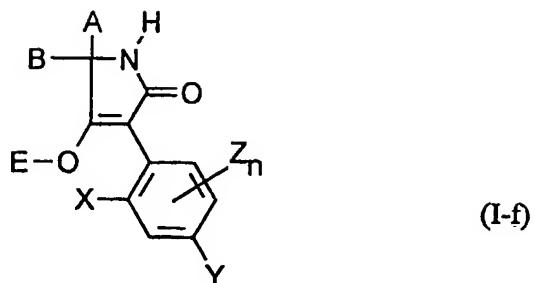
Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

10 oder

(G) daß man Verbindungen der Formel (If)

- 111 -



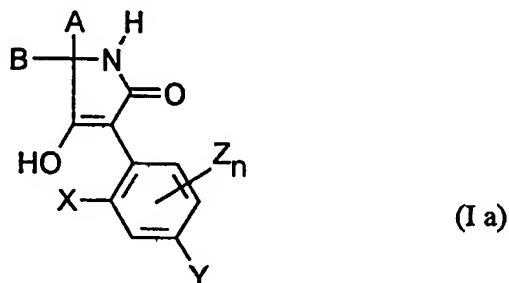
in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

und

E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht, erhält,
5 wenn man

Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

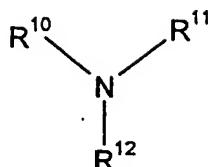
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) und (XI)

- 112 -

Me R¹³_t

(X)



(XI)

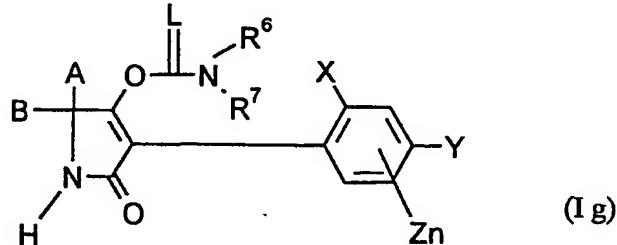
in welchen

Me für ein- oder zweiwertige Metallionen,

t für die Zahl 1 oder 2

R¹⁰, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff und
5 Alkyl stehen undR¹³ für Wasserstoff, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

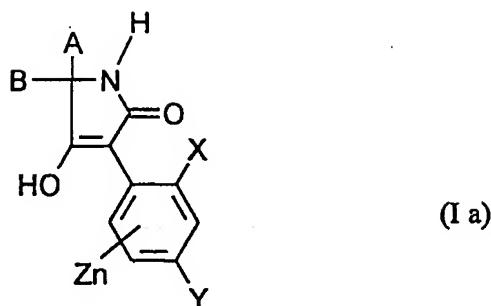
H) daß man Verbindungen der Formel (g)



in welcher

10 A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält,

wenn man Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Verbindungen der Formel (XII)



5

in welcher

L und R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators

oder

10 β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII)

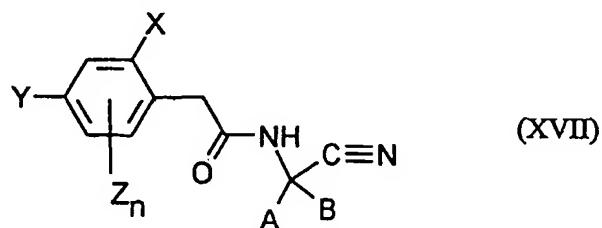


in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
umsetzt.

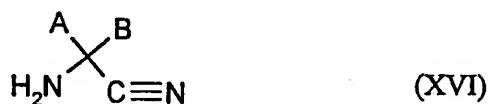
7. Verbindungen der Formel (XVII)



5 in welcher

A, B, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

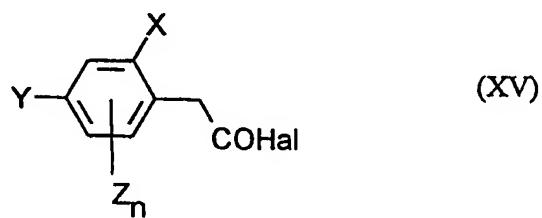
8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (XVII) gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminonitrile der Formel (XVI)



in welcher

10 A und B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

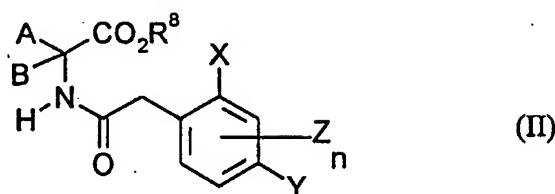
mit Phenylsuccinäurehalogeniden der Formel (XV)



in welcher

X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und
 Hal für Chlor oder Brom steht,
 umsetzt.

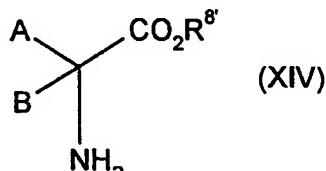
9. Verbindungen der Formel (II)



5 in welcher

A, B, X, Y, Z, n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben
 und R⁸ für Alkyl steht.

10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II), dadurch
 gekennzeichnet, daß man Aminosäurederivate der Formel (XIV),



10

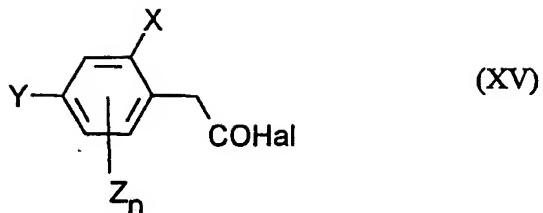
in welcher

R⁸ für Wasserstoff (XIVa) oder Alkyl (XIVb) steht

und

A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben

15 mit Phenylsäurehalogeniden der Formel (XV)

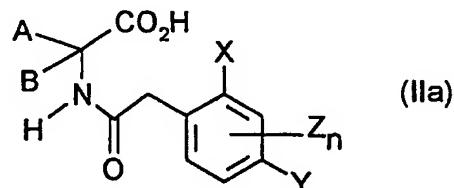


in welcher

X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert und gegebenenfalls die dabei für R^{8'} = Wasserstoff gebildeten Acyl-
5 aminosäuren der Formel (IIa)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

verestert oder daß man die Verbindungen der Formel (XVII) gemäß Anspruch 7
10 einer schwefelsauren Alkoholyse unterwirft.

11. Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten spirocyclischen 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-derivat der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
12. Verwendung von substituierte spirocyclischen 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-
15 derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen und unerwünschtem Pflanzenbewuchs.

13. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte spirocyclische 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge, unerwünschten Pflanzenbewuchs und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 5 14. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte spirocyclische 1-H-3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/01997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D495/10 C07D491/107 C07D471/10 C07F9/6544 C07D333/38
 C07D335/02 C07D309/14 C07D211/66 A01N43/90 /
 /(C07D495/10, 333:00, 209:00), (C07D495/10, 335:00, 209:00),

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C07F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 456 063 (BAYER AG) 13 November 1991 cited in the application see the whole document ---	1-14
Y	EP,A,0 521 334 (BAYER AG) 7 January 1993 cited in the application see compounds in formula (IX); page 45, line 50 - page 46, line 34; claims 1-5 ---	1-14

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search

23 September 1994

Date of mailing of the international search report

12.10.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hartrampf, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 94/01997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 (C07D491/107, 311:00, 209:00), (C07D471/10, 221:00, 209:00)
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	EP,A,0 595 130 (BAYER AG) 4 May 1994 see page 7, line 40 - page 8, line 22; claim 3	1-14
X	see compounds in formula (I); examples 32, 35, 38, 44, 58 and 59; claim 1	7
X	see claim 2	8
X	see compounds in formula (V); examples V-57, V-62 bis V-65, V-74, V-75, V-86 and V-87; claim 4	9
P,Y	EP,A,0 596 298 (BAYER AG) 11 May 1994	1-14
X	see claims 1-5	1-5
X	see compound in formula (XVII); claims 9,10	7,8
X	see compounds in formula (II); claims 7,8	9,10
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

• Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 September 1994 (23/09/94)	Date of mailing of the international search report
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/01997

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP,A,0 613 884 (BAYER AG) 7 September 1994 see the whole document -----	1-14

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01997

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0456063	13-11-91	DE-A-	4107394	14-11-91
		AU-B-	635421	18-03-93
		AU-A-	7649191	05-12-91
		JP-A-	4226957	17-08-92
		US-A-	5258527	02-11-93
EP-A-0521334	07-01-93	DE-A-	4121365	14-01-93
		CA-A-	2072280	29-12-92
		JP-A-	5221971	31-08-93
EP-A-0595130	04-05-94	DE-A-	4236400	05-05-94
EP-A-0596298	11-05-94	DE-A-	4326909	05-05-94
		AU-B-	4754093	12-05-94
		BR-A-	9304387	10-05-94
		CA-A-	2109161	29-04-94
EP-A-0613884	07-09-94	DE-A-	4306259	08-09-94
		AU-B-	5521494	08-09-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/01997

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D495/10 C07D491/107 C07D471/10 C07F9/6544 C07D333/38
C07D335/02 C07D309/14 C07D211/66 A01N43/90 /
/(C07D495/10, 333:00, 209:00), (C07D495/10, 335:00, 209:00),

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D C07F A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 456 063 (BAYER AG) 13. November 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-14
Y	EP,A,0 521 334 (BAYER AG) 7. Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Verbindungen der Formel (IX); Seite 45, Zeile 50 - Seite 46, Zeile 34; Ansprüche 1-5 ---	1-14 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. September 1994	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts 12. 10. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hartrampf, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/01997

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 (C07D491/107, 311:00, 209:00), (C07D471/10, 221:00, 209:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, Y	EP, A, 0 595 130 (BAYER AG) 4. Mai 1994 siehe Seite 7, Zeile 40 - Seite 8, Zeile 22; Anspruch 3	1-14
X	siehe Verbindungen der Formel (I); Beispiele 32, 35, 38, 44, 58 und 59;	7
X	Anspruch 1	
X	siehe Anspruch 2	8
X	siehe Verbindungen der Formel (V); Beispiele V-57, V-62 bis V-65, V-74, V-75, V-86 und V-87; Anspruch 4	9
P, Y	EP, A, 0 596 298 (BAYER AG) 11. Mai 1994	1-14
X	siehe Ansprüche 1-5	1-5
X	siehe Verbindungen der Formel (XVII); Ansprüche 9,10	7,8
X	siehe Verbindungen der Formel (II); Ansprüche 7,8	9,10

	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. September 1994	
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hartrampf, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/01997

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP,A,0 613 884 (BAYER AG) 7. September 1994 siehe das ganze Dokument -----	1-14

2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01997

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0456063	13-11-91	DE-A-	4107394	14-11-91
		AU-B-	635421	18-03-93
		AU-A-	7649191	05-12-91
		JP-A-	4226957	17-08-92
		US-A-	5258527	02-11-93
EP-A-0521334	07-01-93	DE-A-	4121365	14-01-93
		CA-A-	2072280	29-12-92
		JP-A-	5221971	31-08-93
EP-A-0595130	04-05-94	DE-A-	4236400	05-05-94
EP-A-0596298	11-05-94	DE-A-	4326909	05-05-94
		AU-B-	4754093	12-05-94
		BR-A-	9304387	10-05-94
		CA-A-	2109161	29-04-94
EP-A-0613884	07-09-94	DE-A-	4306259	08-09-94
		AU-B-	5521494	08-09-94

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.